

N° D'ORDRE :

59.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

L. BARADUC-MULLER

1^{re} THÈSE. — SILICIURES MÉTALLIQUES ET ACTION DU CARBURE DE SILICIUM
SUR QUELQUES OXYDES MÉTALLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 Juin 1910 devant la Commission d'examen

MM. H. LE CHATELIER. *Président.*

CHABRIÉ.
PERRIN } *Examineurs.*

ANGERS

IMPRIMERIE BURDIN ET C^{ie}

4, RUE GARNIER, 4.

—
1910

well

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

L. BARADUC-MULLER

1^{re} THÈSE. — SILICIURES MÉTALLIQUES ET ACTION DU CARBURE DE SILICIUM
SUR QUELQUES OXYDES MÉTALLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.



Soutenues le 7⁹ Juil^l 1910 devant la Commission d'examen

MM. H. LE CHATELIER.	. . .	<i>Président.</i>
CHABRIÉ.		} <i>Examineurs.</i>
PERRIN		

ANGERS
IMPRIMERIE BURDIN ET C^e
4, RUE GARNIER, 4.

1910



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556009_0036

TABLE DES MATIÈRES

	Pages.
INTRODUCTION	1
CHAPITRE PREMIER	
Exposé de la genèse de la réaction	3
CHAPITRE II	
Dispositifs expérimentaux	6
a) Appareils de chauffage	6
Température de fusion du quartz pur	10
b) Mesure des températures	11
c) Matières premières	12
d) Mode de préparation des mélanges	14
e) Description d'une opération	16
f) Méthodes analytiques et appareils d'analyse	17
Dosage du silicium	17
{ Dosage du carbone	18
{ Appareils de dosage	19
g) Métallographie microscopique, réactifs d'attaque	20
h) Courbes de refroidissement des alliages, appareil d'enregistrement	21
CHAPITRE III	
Action du carbure de silicium sur les oxydes métalliques	23
Observations sur certains corps auxiliaires qui entrent dans les mélanges	23
{ Historique des alliages silicium-aluminium	25
{ Action du carbure de silicium sur l'alumine	27
Historique des alliages silicium-antimoine	28
Historique des alliages silicium-argent	28
Historique des alliages silicium-bismuth	29
{ Historique des alliages silicium-étain	29
{ Action du carbure de silicium sur le bi-oxyde d'étain	30
Historique des alliages silicium-or	30
{ Historique des alliages silicium-plomb	30
{ Action du carbure de silicium sur le sesquioxyde de plomb	30
Historique du silicium-potassium	31
Historique de l'alliage silicium-thallium	31
Historique de l'alliage silicium-zinc	32
Historique du siliciure de baryum	32
Historique du siliciure de glucinium	32
{ Historique du siliciure de calcium	32
{ Action du carbure de silicium sur la chaux	34
Historique du siliciure de cérium	35
{ Historique des siliciures de chrome	36
{ Action du carbure de silicium sur le sesquioxyde de chrome	38

	Pages.
{ Historique des siliciures de cobalt	46
{ Action du carbure de silicium sur l'oxyde de cobalt.	48
{ Historique des siliciures de cuivre	49
{ Action du carbure de silicium sur l'oxyde de cuivre	53
{ Historique des siliciures de fer	56
{ Action du carbure de silicium sur l'oxyde de fer.	69
Historique du siliciure d'iridium	72
Historique du siliciure de lithium.	72
{ Historique du siliciure de magnésium.	72
{ Action du carbure de silicium sur la magnésie	74
{ Historique des siliciures de manganèse	74
{ Action du carbure de silicium sur l'oxyde de manganèse.	81
{ Historique des siliciures de molybdène	83
{ Action du carbure de silicium sur l'oxyde de molybdène	84
{ Historique des siliciures de nickel	84
{ Action du carbure de silicium sur l'oxyde de nickel	87
{ Fontes au silicium-nickel.	90
Historique du siliciure de palladium	92
Historique du siliciure de platine.	92
Historique du siliciure de ruthénium	93
Historique du siliciure de strontium.	94
Historique du siliciure de tantale.	94
Historique du siliciure de thorium	94
{ Historique des siliciures de titane	95
{ Action du carbure de silicium sur l'oxyde de titane.	95
{ Historique des siliciures de tungstène	96
{ Action du carbure de silicium sur l'oxyde de tungstène	96
Historique du siliciure d'uranium.	97
Historique des siliciures de vanadium.	97
Historique du siliciure de zirconium	98

CHAPITRE IV

Étude de la dilatation d'alliages siliciés entre 15° et 1000°.	99
Eprouvettes à dilatation.	101
Appareil de mesure.	104
Étalonnage de la règle-support en porcelaine	106
Dilatation du carbure de silicium cristallisé industriel.	108
Dilatation du silicium fondu	109
Dilatation du ferro-silicium à 75 % de silicium	110
Dilatation du ferro-silicium à 50 % de silicium	111
Dilatation du ferro-silicium à 32 % de silicium	113
Dilatation du ferro-silicium à 17,02 % de silicium.	114
Dilatation d'une fonte grise à 1,65 % de silicium	115
Résumé de la dilatation du groupe ferro-silicium	118
Dilatation du nickelo-silicium à 16,20 % de silicium	119
Dilatation du nickelo-silicium à 17 % de silicium	121
Dilatation du nickelo-ferro-manganèse-silicium à 17,8 % de silicium	123

	Pages.
Dilatation de fontes au silicium-nickel	125
Résumé de la dilatation du groupe nickelo-silicium	129
Dilatation du manganèse silicium à 19,5 % de silicium	130
Dilatation d'une fonte au silicium-manganèse	132
Résumé de la dilatation du groupe manganèse-silicium	134
Dilatation du ferro-chrome-silicium à 17 % de silicium	135
Dilatation du ferro-chrome-silicium à 2,20 % de silicium	135
Dilatation du ferro-chrome-silicium à 0,95 % de silicium	137
Dilatation du ferro-chrome-silicium à 53 % de chrome et 0,93 % de silicium . .	139
Dilatation d'un acier au chrome-silicium à 3 % de chrome	140
Dilatation d'un acier au chrome-silicium à 7 % de chrome	142
Résumé de la dilatation du groupe ferro-chrome-silicium	143
Dilatation du cupro-silicium à 3 % de silicium	144
Dilatation du cupro-silicium à 6 % de silicium	145
Dilatation du cupro-silicium à 10 % de silicium	147
Dilatation du cupro-silicium à 55 % de silicium	148
Résumé de la dilatation du groupe cupro-silicium	149

CHAPITRE V

Conclusions concernant l'action du carbure de silicium sur les oxydes métalliques .	150
Conclusions concernant l'étude de la dilatation des alliages	153

SILICIURES MÉTALLIQUES

ET

ACTION DU CARBURE DE SILICIUM

SUR

QUELQUES OXYDES MÉTALLIQUES

INTRODUCTION

A la suite d'études commencées en 1903, pour la mise au point d'une fabrication industrielle de produits réfractaires au feu, en carbure de silicium (carborundum), j'ai pensé qu'il serait intéressant de vérifier si l'édifice moléculaire de ce corps, si stable vis-à-vis des actions calorifiques seules, n'était pas, au contraire, susceptible d'être détruit par de certains corps, tels que les oxydes métalliques, comme sa constitution chimique me le faisait soupçonner.

Ces recherches ayant un but un peu spécial, sortant du domaine de l'industrie des produits réfractaires, n'ont pu être effectuées que peu à peu, pendant les quelques heures de liberté que peut laisser un service d'usine : telle est la raison pour laquelle ce travail a dû s'échelonner pendant un laps de temps de quelques années.

Avant de commencer l'exposé de ces travaux, je tiens à exprimer ma gratitude à mon maître M. Camille Matignon, qui m'a aidé de ses bienveillants avis lorsque je lui ai communiqué les résultats obtenus au cours de mes recherches.

Je tiens à ajouter que c'est aux leçons substantielles de thermochimie de mon regretté maître Alfred Ditte, que je dois l'idée de ces travaux, puisque leur point de départ, — ainsi qu'il sera établi —, a été un raisonnement de thermochimie que j'ai basé, en l'absence de calories exprimées par des chiffres, sur une déduction pure et qui s'est trouvé vérifié par les résultats.

J'adresse ici mes très vifs remerciements à mon maître M. Henri Le Châtelier, dans le laboratoire duquel j'ai reçu un bienveillant accueil pour la fin de ces recherches, qu'il a bien voulu éclairer de ses précieux conseils.

J'ai divisé ce travail en quatre chapitres, de la manière suivante :

CHAPITRE I^{er}. — *Exposé de la genèse de la réaction.*

CHAPITRE II. — *Dispositifs expérimentaux :*

a) Appareils de chauffage; b) Mesures des températures; c) Matières premières; d) Modes de préparation des mélanges; e) Description d'une opération; f) Méthodes analytiques, appareils d'analyse; g) Métallographie microscopique, réactifs d'attaque; h) Courbes de refroidissement d'alliages.

CHAPITRE III. — *Action du carbure de silicium sur quelques oxydes métalliques, et observations préliminaires sur les corps auxiliaires entrant dans les mélanges.*

CHAPITRE IV. — *Étude de la dilatation d'alliages siliciurés entre 15° et 1000°; Appareils de mesures.*

CHAPITRE V. — *Conclusions.*

J'ai estimé qu'il serait intéressant, à propos des alliages du silicium, de condenser en quelques pages l'histoire des différents siliciures métalliques ou alliages siliciés connus : de telle manière que, non seulement les préparations de laboratoire soient passées en revue, mais surtout les fabrications industrielles et les applications qui en ont été faites. Ce rapide historique permettra de voir combien l'analyse thermique et la métallographie microscopique ont rendu de services dans ces dernières années, en simplifiant la connaissance des combinaisons du silicium et des métaux et en montrant combien le chimiste doit se méfier, à l'avenir, des solutions solides, dans l'étude des combinaisons définies.

J'ai donc subdivisé le chapitre III en autant de sous-chapitres qu'il y a de siliciures métalliques ou d'alliages siliciés.

L'historique a porté sur les corps suivants :

a) Alliages du silicium et d'aluminium, d'antimoine, d'argent, de bismuth, d'étain, d'or, de plomb, de potassium, de thallium et de zinc;

b) Siliciures de baryum, de beryllium, de calcium, de cérium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de fer, d'iridium, de lithium, de magnésium, de manganèse, de molybdène, de nickel, de palladium, de platine, de ruthénium, de strontium, de tantale, de thorium, de titane, de tungstène, d'uranium, de vanadium et de zirconium.

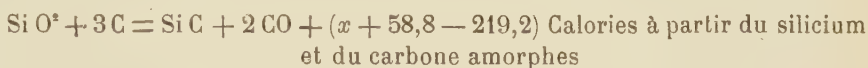
L'étude de l'action du carbure de silicium a porté sur les oxydes de :

Aluminium, calcium, chrome, chrome et fer, cobalt, cuivre, fer, magnésium, manganèse, manganèse et fer, molybdène, nickel, nickel et fer, titane et tungstène.

CHAPITRE PREMIER

La pensée de faire réagir le carbure de silicium sur un oxyde métallique remonte à un raisonnement que je me suis tenu à propos de l'action du carbone sur la silice, à haute température.

Aucune mesure n'ayant été effectuée jusqu'ici (1) pour déterminer la chaleur de formation du carbure de silicium, soit à partir du système « silicium + carbone », soit à partir du système « carbure de silicium + chlore ou oxygène sous pression », il s'en suit que les quantités d'énergie calorifique, mises en jeu dans la réaction de fabrication du carbure de silicium, par réduction de la silice, sont inconnues. Or, dans cette réaction :



la somme algébrique des quantités de chaleur mises en jeu, est-elle positive ou négative?

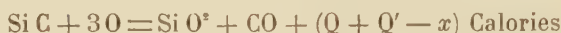
La seule chose qui permettait alors de s'en faire une idée approximative était de se renseigner sur la stabilité de la combinaison « carbure de silicium ». Ou ce carbure était très stable et par conséquent sa formation devait être exothermique, et la fabrication industrielle, basée sur l'équation ci-dessus, devait être réalisée facilement à basse température, ou, au contraire, ce carbure était peu stable et par conséquent, sa fabrication avait été accompagnée d'une quantité de chaleur faiblement positive ou grandement négative. Or, puisque la fabrication nécessite en effet l'apport d'une énorme quantité de chaleur pour opérer la réduction de la silice, je pouvais supposer avec quelque raison que le carbure de silicium était formé avec une faible exothermie ou même avec endothermie. Dans ce dernier cas, quelle était celle des deux hypothèses à adopter?

Pour me renseigner sur ce point, j'ai étudié quel pouvait être le degré d'oxydabilité du carbure de silicium : dans un four, que je décrirai ultérieurement, j'ai soumis, à la flamme oxydante d'un chalumeau à gaz et à air sous pression, un creuset en siliciure de carbone pur, rempli de gros cristaux de siliciure de carbone pur; dès 1350°, il commença à se produire une oxydation à peine sensible, qui se traduisit cependant par un durcissement de la paroi du creuset, résultant de la silice qui prit naissance, et souda les grains de siliciure les uns aux autres. A partir de 1500° (températures mesurées comme les premières avec un pyromètre thermo-électrique de Féry), l'oxydation augmenta et fut d'autant plus active et importante que la température de l'enceinte était plus élevée; cette oxydation se traduisit par une couche mince, bulleuse, de silice transparente et fondue, qui fut visible sans microscope.

(1) 1904.

Dans les conditions où j'ai opéré, si le carbure de silicium avait été fortement endothermique, il aurait réagi avec une énergie beaucoup plus grande que celle que j'ai pu constater par ces phénomènes d'oxydation et, en tout cas, à température beaucoup plus basse vraisemblablement.

C'est l'apparition de la silice *fondue dès 1500°*, qui a été, pour moi, l'indication nette d'une faible endo ou exothermicité : en effet, si l'équation d'oxydation



conduisait à admettre que la chaleur de formation de la silice à 1500° est inférieure à ce qu'elle est à 15° (219,2 Calories) et que la chaleur de formation de l'oxyde de carbone reste assez voisine de ce qu'elle est à 15°, il en résultait que la quantité $(\text{Q} + \text{Q}' - x)$ à 1500°, quoique inférieure à ce qu'elle est à 15°, avait été encore assez grande pour avoir amené la *fusion* de la silice qui avait pris naissance : pour que la somme $(\text{Q} + \text{Q}' - x)$ fût grande, il fallait que x , chaleur de formation du carbure de silicium, fût forcément petit (1).

Les expériences de Tucker et de Lampen vinrent par la suite fortifier cette opinion : ils ont trouvé que la formation du carbure de silicium, par réduction de la silice s'opère à 1950°, au moment où le carbure de silicium prend la forme cristalline, et que le corps formé se dissocie à 2220° en silicium et graphite. Si le carbure de silicium avait été un corps fortement exothermique, une variation de 270°, même à 1950, ne serait point parvenue à le dissocier aussi facilement (2).

Poursuivant l'idée première, j'ai pensé, alors que j'avais une idée approximative sur la petitesse de chaleur de formation du carbure de silicium, à utiliser précisément cette faible chaleur pour faire réagir ce corps sur les oxydes métalliques, me basant pour cela, sur le raisonnement préliminaire qui suit :

Puisque la quantité d'énergie calorifique, mise en jeu dans l'oxydation du carbone, est si grande que *la silice peut être réduite par le carbone* et amenée ensuite à l'état de carbure de silicium, une *oxydation ménagée* de ce même carbure de silicium, par un corps cédant lentement son oxygène, devait s'attaquer tout d'abord au carbone seul de la combinaison, en donnant comme premier terme d'oxydation, de l'oxyde de carbone et *non pas de la silice* : donc le silicium devait pouvoir être récupéré intégralement, puisque l'oxydation du silicium ne devait se produire que par un excès d'oxygène, et une fois tout le carbone oxydé.

C'est alors seulement que j'ai mélangé à du carbure de silicium en poudre fine, des poudres d'oxydes métalliques, dont les métaux étaient susceptibles de récupérer le silicium, en se combinant à lui ; puis, j'ai chauffé ces mélanges à des températures variables, supérieures à 1000° et atteignant plus de 1700° mesurés. J'ai toujours observé un dégagement d'oxyde de carbone, qui démontrait que

(1) Mixer a établi récemment que la chaleur dégagée par la combinaison du silicium et du carbone est de + 2 Calories et que la chaleur d'oxydation complète de la molécule de carbure de silicium est de + 283,8 Calories. *Am. Journ. Soc., Sillimann* (4), XXIV, p. 130, 1907.

(2) Tucker et Lampen, *Journ. of the American Chem. Soc.*, New-York (7), XXVIII, p. 853, 1906.

l'oxydation du carbone contenu dans la molécule de carbure de silicium s'accomplissait en premier, puisque je trouvais, en second lieu, des culots plus ou moins volumineux qui contenaient tous des quantités de silicium variables avec la nature chimique des oxydes traités et avec les proportions des mélanges.

A la suite de ces recherches, j'ai donc pu résumer ainsi la double réaction qui se produit sous l'action de la chaleur, entre le carbure de silicium et certains oxydes métalliques : oxydation du carbone, de la molécule du carbure de silicium par l'oxygène, de l'oxyde métallique pendant que le silicium libéré de son carbone s'unit au métal libéré de son oxygène ou en formule :



J'étudierai dans le chapitre suivant les conditions particulières qui ont donné les meilleurs résultats, tant au point de vue des proportions à employer dans les mélanges que des corps auxiliaires à y ajouter et des températures à atteindre. Conditions qui m'ont permis d'obtenir le rendement maximum en silicium récupéré et de préparer des alliages de métaux et de silicium, identiques à quelques-uns de ceux fabriqués au four électrique, sans avoir cependant employé ce dernier, et sans avoir jamais dépassé la température de 1550° pour les plus courantes de ces combinaisons siliciées.

CHAPITRE II

a) APPAREILS DE CHAUFFAGE. — Pour réaliser le chauffage des mélanges de carbure de silicium et d'oxydes métalliques, il était indispensable que l'atmosphère du four fût nettement oxydante et non point réductrice, dans ce dernier cas, en effet, les gaz auraient pu exercer sur les oxydes une action réductrice plus ou moins profonde, qui aurait pu fausser les recherches.

Cette première condition éliminait donc les fours du genre Sefztröm et de Deville, qui sont chauffés au coke ou au charbon de cornue, ainsi que tous les systèmes de fours électriques à résistance carbonée, ou à arc, qui fonctionnent tous également en atmosphère réductrice; je considérerai, de plus, les fours à arc comme trop brutaux et les fours à résistance comme trop délicats et trop lents pour atteindre rapidement des températures élevées.

Pour la propreté et la facilité des manipulations, et pour rester maître de régler la température dans le four, j'ai éliminé tout système de chauffage par une matière carbonée solide, et j'ai choisi le gaz de ville concurremment avec l'air sous pression. J'ai donc employé pour étudier l'action du carbure de silicium sur les oxydes métalliques un four à gaz et à air sous pression que j'avais établi peu auparavant pour la détermination des points de fusion des produits céramiques et particulièrement des produits réfractaires. La vitesse de chauffage, les hautes températures réalisées dans ce four m'incitent à en faire une description rapide.

Le matériel nécessité par ce four se compose :

D'un compresseur d'air de 3 chevaux-vapeur environ, pouvant fournir d'une manière continue de l'air sous une pression de 2 kg. par centimètre carré, soit à peu près 20 m. d'eau ;

D'un compteur à gaz débitant au maximum 6 mètres-cube-heure ;

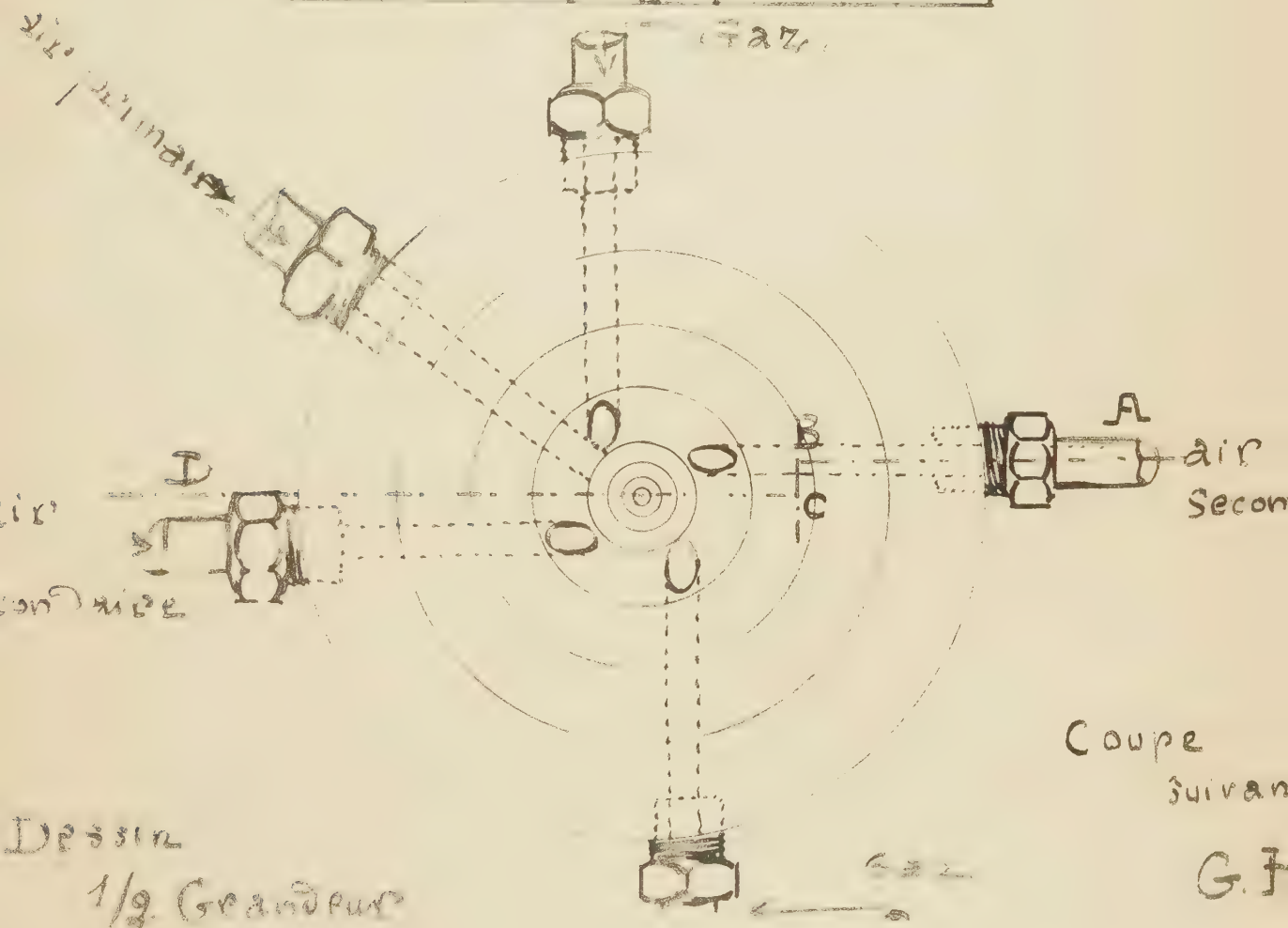
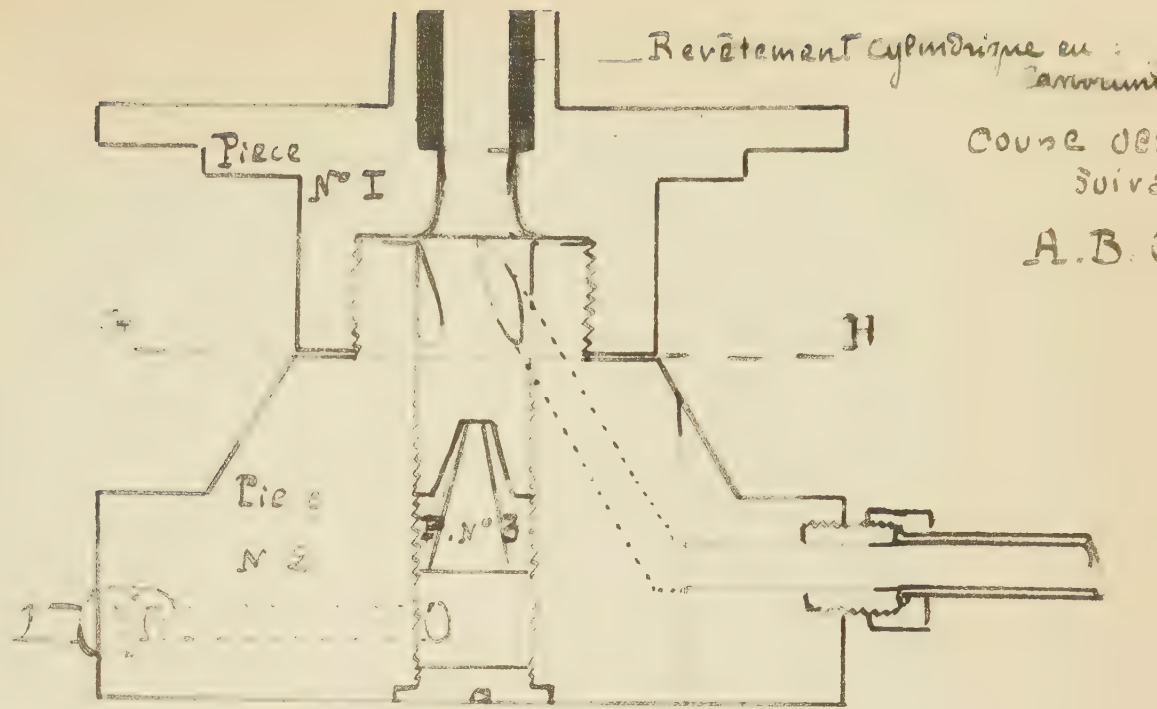
D'un brûleur ;

D'un four à récupération,

Et d'un évacuateur des gaz brûlés, lequel sert de récupérateur des chaleurs perdues et de réchauffeur pour l'air.

Je ne décrirai pas le compresseur d'air du type à piston, non plus que son réservoir, lesquels ne présentent rien de particulier et j'aborde la description du brûleur dont j'ai déterminé la forme. Le principe adopté est celui de l'injecteur Giffard : le dessin ci-joint en fera comprendre le dispositif (planche I, p. 6 *bis*).

Par la pièce n° 3, arrive l'air sous pression, fourni par le compresseur et que j'appelle « air primaire » ; il établit dans la chambre cylindrique où débouche l'ajutage conique qui le guide, une dépression proportionnelle à sa vitesse d'échappement et, par suite, à sa pression. Par les tubes inclinés alternés,



arrivent du gaz de ville et de l'air que j'appelle « air secondaire », dont le rôle est de parfaire les proportions oxydantes du mélange gazeux : les volumes d'air secondaire et de gaz ainsi aspirés dépendent évidemment de la vitesse de sortie de l'air primaire, qui se trouve par suite proportionner le débit.

Voici la manière dont se règle le fonctionnement de mon brûleur pour une pression déterminée de l'air primaire : en consultant un manomètre métallique, branché sur la conduite d'air primaire, et un manomètre à eau, branché, par un robinet à 3 voies, sur les conduites de gaz et d'air secondaire, je règle (au moyen d'une clef « ad hoc » introduite par l'orifice du brûleur, après avoir dévissé la pièce n° 1), la position de l'ajutage conique (pièce n° 3) par rapport aux orifices d'arrivée du gaz et de l'air secondaire, jusqu'à ce que je lise, sur le manomètre à eau, la dépression maxima pour une pression constante de l'air primaire. Ceci fait, par un second réglage, je rapproche plus ou moins la pièce n° 1 de la pièce n° 2, de manière que le cône d'échappement de l'air primaire s'engage, avec un jeu latéral de quelques millimètres, dans l'orifice cylindrique de la pièce n° 1, la position *optima* est déterminée par une seconde augmentation de la dépression de l'air secondaire lue au manomètre à eau.

L'évacuateur des gaz brûlés se compose d'un collecteur en forme d'entonnoir renversé, placé immédiatement au-dessus des orifices d'échappement du four, mobile autour d'un axe horizontal qui en permet le relèvement, et d'un tube cylindrique en tôle de 2 mm. d'épaisseur, qui contient un serpentin en cuivre de 20 m. de développement et de 15 mm. de diamètre intérieur ; dans l'axe de ce serpentin, se trouve un tube du même diamètre mais moins long : ces deux tubes ressortent à la partie inférieure de l'évacuateur et sont munis chacun d'un robinet à large section (fig. 1, planche II, p. 8 *bis*).

Au moment de la mise en marche du four, l'air primaire pénètre dans le serpentin qui est porté par les gaz brûlés à une température qui atteint 700° environ après 10 minutes ; l'air secondaire s'échauffe également en traversant le tube central.

On pourrait mieux réchauffer l'air secondaire et chauffer aussi le gaz combustible en les obligeant à traverser chacun un faisceau de tubes de même longueur que le serpentin ; mais pour cela il faudrait un évacuateur d'un diamètre plus grand que celui dont je me suis servi : ce dernier a néanmoins répondu amplement à mes besoins. L'évacuateur, ainsi que les tubes qui en sortent, sont entourés d'un calorifuge dit « Coton-Minéral », ou « laine de scories », maintenu par des bandelettes en tissu d'amiante, ce qui réduit au minimum les pertes de chaleur par rayonnement. Cet évacuateur débouche dans un canal de fumée en relation avec une cheminée d'usine, pour effectuer un tirage de 20 mm. d'eau environ.

Le corps du brûleur en acier s'échauffe jusqu'au rouge sombre par le rayonnement de la partie inférieure du four qui pose directement sur son plateau : cette disposition a de plus l'avantage de permettre d'enlever le four tout d'un bloc sans toucher au brûleur, soit pour réparer le four, soit pour en modifier l'assemblage intérieur selon les opérations à y effectuer.

Quant au four proprement dit, inspiré du type Forquignon, j'en ai déterminé les dimensions de manière à y créer une triple circulation des gaz chauds avec le rendement thermique et la récupération de chaleur maxima (fig. 2, planche II, p. 8 *bis* et fig. 1, planche III, p. 12 *bis*).

Il se compose essentiellement d'un plateau P, percé à son centre d'un orifice pour le passage de la tête du brûleur ; dans la cavité intérieure prend place la chambre de combustion C proprement dite (contenant le creuset que supportent trois cales mobiles), et entourée par deux enveloppes E1 et E2 munies de deux couvercles, lesquelles constituent ainsi les canaux concentriques de circulation des gaz incandescents. Les deux couvercles sont percés d'un trou dans leur axe. Ce trou, fermé par un bouchon mobile, sert à examiner, une fois la combustion du gaz arrêtée, les réactions qui s'opèrent dans le creuset. Dans ce cas, l'arrêt pendant 60 secondes du four porté à 1500° amène une chute de température de 30° seulement. Par ce trou, peut pénétrer le couple Le Châtelier pour la mesure des températures. Ce dispositif de four permet de déterminer des points de fusion de cônes en argile du format de ceux de Séger, ou, au cas présent, à effectuer des réactions entre le carbure de silicium et les oxydes métalliques très réfractaires, car il correspond à la concentration maxima de chaleur dans le creuset, mais par contre la charge du creuset est restreinte.

Pour obvier à cet inconvénient, j'ai employé un autre dispositif qui permet d'opérer sur des quantités de mélanges trois fois plus importantes, en laissant la latitude de recharger le creuset au fur et à mesure de la diminution du mélange en réaction. Ce dispositif nécessite seulement une forme spéciale de creusets très hauts et de couvercles pour les deux enveloppes E1 et E2. Le couvercle de E1 est percé d'un trou ayant un diamètre correspondant à celui de l'extérieur du creuset, tandis que le trou du couvercle E2 a un diamètre plus grand, afin de laisser circuler autour de la partie émergente du creuset les flammes et les produits de la combustion qui échauffent ainsi la masse aussitôt qu'elle a été chargée et l'amènent graduellement, au fur et à mesure de sa descente, à la température du fond du creuset. Un couvercle ajusté sur ce dernier, et percé d'un petit trou sert à observer le dégagement gazeux, tandis qu'en enlevant ce couvercle et en relevant le collecteur des gaz brûlés, j'ai pu examiner ce qui se passe dans le creuset aux différentes températures. Etant donné la hauteur du creuset, la petitesse de sa surface perpendiculaire à l'axe et sa fermeture par un couvercle, la chaleur qu'il a emmagasinée à hauteur de la région la plus chaude, se conserve sans grandes pertes, ce qui m'a permis d'atteindre jusqu'à 1650°, mais sans pouvoir toutefois réaliser des températures aussi élevées que celles que j'ai obtenues avec le premier dispositif (fig. 2, planche III, p. 12 *bis*).

Pour la fabrication des pièces de ce four, j'ai employé un mélange très réfractaire et très bon conducteur de la chaleur à base de carborundum : c'est le seul qui ait pu résister à des variations thermiques aussi brusques et étendues que celles qui consistent à passer de 15° à 1750° en 45 minutes, sans amener dans les pièces ni brisures ni déformations.

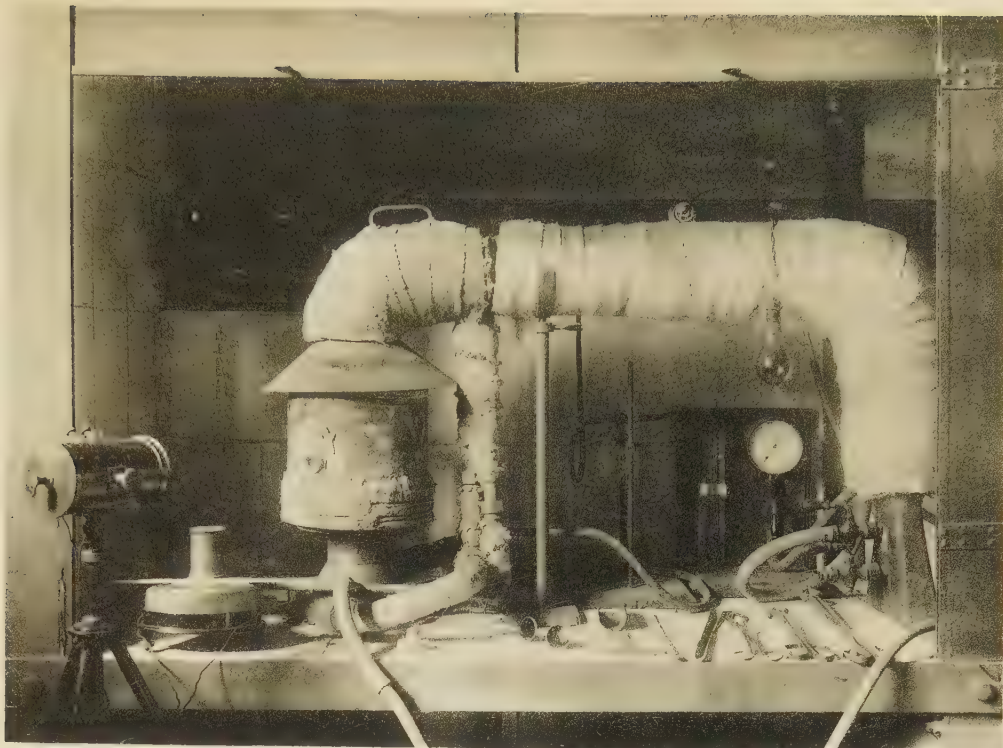


Fig. 1



Fig. 2

Sur ces pièces en carborundum, qui sont infusibles, il se produit aux températures élevées une oxydation superficielle avec une apparition de silice fondue qui protège, en partie, le carborundum contre une oxydation ultérieure plus profonde; il suffit, toutes les deux ou trois fois où l'on atteint une température de 1600°, de râcler légèrement, après refroidissement, la surface des pièces sur lesquelles de la silice s'est formée, pour faire disparaître les cloques vitrifiées et faire réapparaître les surfaces avec leur netteté première. Une telle garniture est pour ainsi dire inusable, seule la chambre de combustion doit être changée fréquemment, par suite de l'oxydation du carbure de silicium et parce qu'elle devient, à la longue, plus sensible à de brusques variations thermiques.

J'avais fait de nombreux essais avec d'autres matières, avant d'employer le carborundum et je n'en avais eu que des déboires. C'est ainsi que l'enveloppe E1, fabriquée en une excellente argile réfractaire, lévignée, titrant 38 à 40 % d'alumine, faisait une ou deux opérations à 1650°, la chambre de combustion fondait également en une opération à cette température. Même résultat en employant, comme matière première, le quartz calciné, broyé et aggloméré avec 2 % de chaux aussi pure que possible; ce dernier mélange avait, de plus, l'inconvénient de nécessiter un chauffage très lent sous peine d'éclater. En un mot, jusqu'au jour où j'ai employé le carborundum, j'ai rencontré les plus grandes difficultés, sans jamais être sûr des conditions dans lesquelles j'opérais, ni de pouvoir atteindre, sans accidents, les températures dont j'avais besoin.

Lorsque la température ne devait pas dépasser 1600°, les creusets et leurs couvercles ont été exécutés en une argile très réfractaire et plastique mélangée de 50 % de son poids de kaolin, le tout additionné de 30 % de « chamotte » du même mélange; par contre, lorsque la température devait dépasser 1600°, ou quand le chauffage devait être prolongé longtemps, ce qui favorisait l'action destructive des fondants sur les silicates d'alumine, j'employai des creusets fabriqués en carbure de silicium pur. Dans ce dernier cas, pour éviter l'influence de la paroi du creuset, sur le mélange à traiter, j'effectuai un léger brasquage d'une épaisseur de 2 mm. en coulant dans le creuset une bouillie de quartz calciné, pulvérisé, et d'un peu de silicate de soude neutre étendu d'eau. Après dessiccation ce brasquage résiste bien jusqu'à une température de 1450°-1500° : c'est-à-dire à une température à laquelle la majorité des réactions du carbure de silicium sur les oxydes métalliques sont déjà commencées ou terminées et où, par suite, l'influence de la paroi du creuset sur l'oxyde n'est plus à craindre, ce qui permet alors de porter le creuset à des températures beaucoup plus élevées pour amener la fusion et le rassemblement des petits globules en un culot.

Voici la courbe qui correspond à la vitesse de chauffage maxima que j'ai pu réaliser avec ce système de four et de brûleur. La « montée en température » est extrêmement rapide; cependant, en adaptant à la tête du brûleur l'orifice grillagé imaginé par Mecker et en diminuant le rayonnement calorifique du four, lequel est assez considérable à partir de 1550°, on pourrait augmenter encore la vitesse de chauffage et reculer la température limite (planche IV, p. 14 *bis*).

Cette vitesse de chauffage a été obtenue au moyen d'une pression d'air « primaire » qui a oscillé autour de 800 gr. par centimètre carré. Cette pression a déterminé une dépression de 110 mm. d'eau pour l'air secondaire et de 140 mm. pour le gaz; la pression initiale de ce dernier étant de + 60 mm.

A titre d'exemple des températures réalisées dans ce four, voici deux déterminations de point de fusion du quartz pur : dans un creuset en carbure de silicium pur, fermé par un couvercle de même matière et percé d'un trou petit, mais de dimensions suffisantes pour permettre de voir à l'intérieur du creuset, j'ai placé, debout, à la manière d'un cône de Seger, un cristal de quartz très pur, parfaitement cristallisé et pesant 9 g. :

Temps	Galvanom.	Soud. froides	Air I	Air II	Gaz	Observations
2 h. 23'	»	+ 20°	»	»	+ 62 mm.	
2 h. 30	1.480°	»	725 gr.	— 70 mm.	— 50	
2 h. 35	1.540	»	750	70	— 50	
2 h. 40	1.580	»	»	»	»	
2 h. 45	1.685	+ 21	»	»	»	Arrêt de 30". Le cristal se recourbe, vapeurs de silice.
2 h. 45 30'' mise en marche						
2 h. 50	1.690	+ 22	750	— 90	— 65	Diminution de l'air secondaire.
2 h. 55	1.690	+ 23	»	»	»	
3 h. 00	1.690	»	»	»	»	Arrêt.

A 1706°, le cristal s'est recourbé et touche la paroi du creuset dont il épouse peu à peu la forme. Les arêtes vives et le pointement cristallin caractéristique ont disparu. Le cristal est resté transparent comme du verre blanc, sauf à la base où il est laiteux et translucide, il n'y a eu aucune réaction entre la silice et le carbure de silicium du creuset.

Dans une seconde expérience effectuée sur un autre cristal de quartz pesant 10 g., j'ai obtenu les chiffres suivants :

Temps	Galvanom.	Soud. froides	Air I	Air II	Gaz	Observations
2 h. 13					+ 62 mm.	
2 h. 15	1.005°	+ 20°	450 gr.	— 10 mm.	— 44	
2 h. 20	1.370	»	750	— 90	— 60	Diminution de la vitesse de chauffe.
2 h. 25	1.520	»	»	— 150	— 80	
2 h. 30	1.545	»	800	— 130	— 80	La charge de la transmission diminue, réglage de l'air II.
2 h. 35	1.590	»	»	»	»	
2 h. 38	1.630	»	825	— 85	— 60	<i>Idem.</i>
						Arrêt. Des vapeurs de silice s'élèvent de

Temps	Galvanom.	Soud. froides	Air I	Air II	Gaz	Observations
						toute la surface du cristal debout et sans déformation.
2 h. 39	mise en marche					
2 h. 40	1.645	»	825	— 85	— 60	
2 h. 45	1.665	21°	900	— 95	— 65	Réglage des pressions.
2 h. 50	1.680	22	»	— 110	— 65	
2 h. 55	1.680	»	»	»	»	Arrêt. Le cristal est fortement recourbé. Vapeurs de silice abondantes.
2 h. 56	mise en marche					
3 h. 00	1.700	23	»	— 120	— 100	Diminution de la vitesse de chauffe.
3 h. 5	1.710	»	»	— 110	— 90	
3 h. 10	1.730	24	»	»	»	
3 h. 15	1.730	»	»	»	»	
3 h. 20	1.730	»	»	»	»	Arrêt.

A 1754°, le cristal est complètement fondu en une larme transparente. Cette température correspond à la fusion pâteuse, semi-fluide. L'état liquide complet n'a pas été obtenu à cette température.

En résumé, à partir de 1650°, le quartz pur émet des vapeurs ; entre 1702° et 1706°, le ramollissement commence et, à 1754°, il a subi la fusion pâteuse.

b) MESURES DES TEMPÉRATURES ATTEINTES DANS CE FOUR A GAZ. — Afin d'éviter l'action destructrice des oxydes métalliques sur les tubes en silice qui protègent les couples thermo-électriques de Le Chatelier, et la destruction des couples eux-mêmes, j'ai effectué les mesures de température au moyen d'un pyromètre optique thermo-électrique de Ch. Féry, étalonné auparavant par comparaison avec un couple de Le Chatelier.

J'opérai la visée sur le fond d'un tube légèrement conique en carbure de silicium, ouvert aux deux bouts, qui fournissait ainsi une surface de visée en une matière noire, au fond d'un tube noir lui-même. Dans la chambre de combustion, le fond du tube de visée était constitué par la paroi même du creuset, sur lequel venait s'appliquer exactement l'extrémité du tube conique, sans laisser passer de gaz entre les pièces en contact. Cette disposition permettait de considérer la surface de visée comme sensiblement à la même température que les autres parties du creuset. Le diamètre de la surface de visée circulaire est de 25 mm., ce qui est suffisant pour permettre une mise au point exacte du télescope et recueillir toute la chaleur rayonnée. La longueur de ce tube, placé horizontalement, est telle qu'il traverse la paroi de la chambre de combustion de la première enveloppe E 1 et de la seconde enveloppe E 2, à l'extérieur de laquelle il déborde légèrement. En masticant, lors du montage du four, les joints entre le tube de visée et les parois de la chambre et les enveloppes avec

un lut de carbure de silicium et de silicate de soude neutre à 42° Beaumé, étendu d'eau, j'ai supprimé à la périphérie du tube de visée tout échappement des gaz incandescents sous pression qui auraient pu amener une inexactitude dans la mesure des températures. Enfin, entre deux lectures, le tube de visée était fermé par un petit bouchon en carborundum qui y entraît à frottement doux.

Four industriel à creuset, chauffé au coke dur. — Pour réaliser des expériences portant sur des poids plus grands encore de mélanges, j'ai utilisé un four à creuset à fondre le bronze, le cuivre et l'acier, chauffé par du coke de métallurgie et alimenté par de l'air, sous une pression de 45 cm. d'eau environ, produite par un ventilateur rotatif « Sturtevant », tournant à 4.200 tours à la minute. La capacité maxima des creusets, qui étaient placés dans ce four, correspondait à 40 points, soit à un volume de 40 kg. de bronze, et la température atteinte à été de 1600°. Pour mesurer les températures au moyen du télescope de Féry, je faisais la visée au travers d'un orifice de 5 cm. de diamètre, percé dans le couvercle du four, auquel correspondait dans le couvercle du creuset un trou de même diamètre, ce qui permettait ainsi d'avoir la température des poudres en réaction puis celle du bain de métal. La réaction terminée, je sortais le creuset du four au moyen de « happes » manœuvrées à la main, ou fixées à un palan, qu'actionnait un aide lorsque le creuset était trop lourd. Je me suis servi de ce four plus rarement que de mon four à gaz, parce que les opérations y sont moins rapides : il est en effet nécessaire de chauffer très lentement les creusets de plombagine, sous peine de les fendre par un saisissement trop brusque, et parce que le service de ce four et la surveillance des réactions sont très fatigants, par suite de l'éclat du feu et surtout de l'intensité de la chaleur rayonnée. J'ai obtenu dans ce four des lingots coulés dans du sable de fonderie pesant de 2 à 15 kg. (planche V, fig. 1, p. 16 *bis*).

Comme conclusion, étant donné les températures auxquelles se sont produites les réactions entre le carbure de silicium et les oxydes métalliques les plus courants, températures qui n'ont jamais dépassé 1550° au maximum, j'ai acquis la conviction que les résultats obtenus dans ces types de fours pourront l'être également dans les fours de l'industrie métallurgique et que l'emploi de fours électriques n'est indispensable que pour le traitement des mélanges de carbure de silicium et d'oxydes métalliques extrêmement réfractaires.

c) MATIÈRES PREMIÈRES. — Je ne donnerai ici que les renseignements concernant le carbure de silicium, que l'on retrouvera à chaque instant au cours du chapitre III, me réservant d'indiquer dans ce dernier les caractéristiques des oxydes employés, au fur et à mesure que sera décrite l'action de l'un d'eux sur le carbure de silicium.

J'ai choisi le carbure de silicium cristallisé de préférence à l'amorphe, qui entrerait plus facilement en réaction, parce que ce dernier n'est jamais assez pur ; il contient, en effet, à côté d'une proportion variable de carbure de silicium cristallisé des quantités plus ou moins importantes d'oxycarbure de silicium ou « siloxycon », dont la composition chimique n'est pas encore fixée définitivement, et une quantité variable de silice et de carbone n'ayant pas réagi.

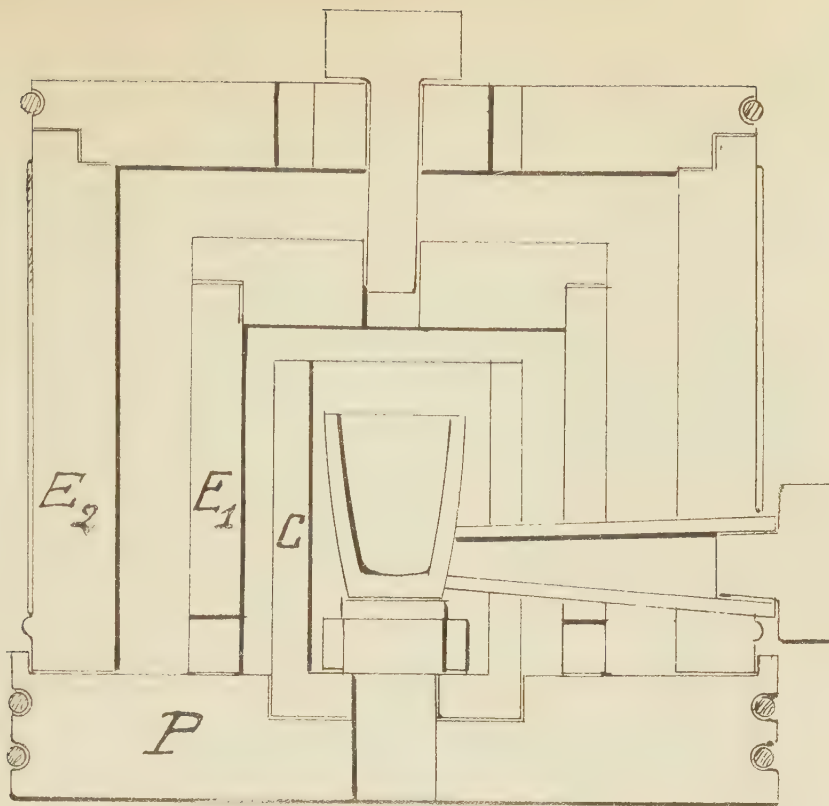


Fig. 1

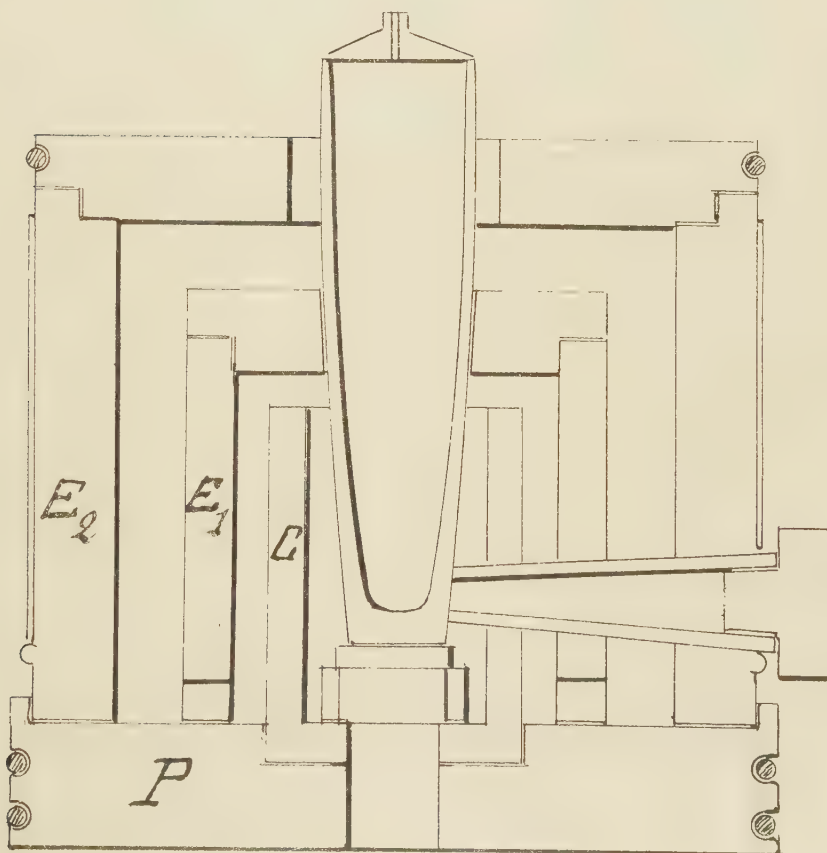


Fig. 2

Le carbure de silicium cristallisé, d'une densité de 3,12 se présente en petits cristaux hexagonaux, plus ou moins nets, très minces, d'une couleur noire due à la présence du fer, ils sont très durs et cassants. C'est même à cette propriété que l'on doit de pouvoir les broyer et de les réduire en poudre fine.

Comme ce carbure de silicium est dégrossi par broyage dans des appareils en acier et réduit ensuite en poudre fine dans des appareils rotatifs, garnis de plaques et de galets en silex, il contient toujours du fer et de la silice, cette dernière en quantité d'autant plus importante que la poudre obtenue est plus fine : pour du carbure de silicium au tamis n° 120, les impuretés sont les suivantes :

Eau	}	0,9	1,0
Carbone libre	}		
Fer		0,3	0,4
Silice.		11,9	11,8
Carbure de silicium		86,6	85,7
		<u>99,7</u>	<u>98,9</u> %

Afin d'employer un produit aussi pur que possible, j'ai dû purifier comme il suit le carbure de silicium industriel dont les analyses sont :

Graphite libre	1,8	0,9	1,4
Fer libre et combiné	1,2	1,6	0,9
Calcium	0,2	0,3	0,1
Carbone combiné	29,1	28,9	29,3
Silicium	68,6	68,1	67,8
	<u>100,9</u>	<u>99,8</u>	<u>99,5</u> %

Une première calcination en moufle à 850°-900°, oxyde complètement le graphite libre ; puis le fer, la silice libre, la chaux, provenant d'un peu de carbure de calcium oxydé, sont éliminés par des traitements à l'acide fluorhydrique, effectués dans un petit bac en gutta-percha et alternés de lavages à l'eau chaude, jusqu'à ce qu'une nouvelle addition d'acide frais, versé dans la poudre de carbure de silicium, n'y produise plus ni effervescence ni dégagement de chaleur ; à partir de ce moment, une semaine de contact entre le carbure et un excès d'acide, avec brassage quotidien élimine toute la silice. Après décantation de l'excès d'acide, lavages à eau courante, suivis d'un lavage à l'eau chaude et d'un lavage dans l'appareil de Schöne, qui a l'avantage de remuer continuellement les petits cristaux, sans leur permettre de se déposer, j'ai filtré, desséché et recalciné à 800°.

A ce degré de purification, le carbure de silicium correspond à l'analyse suivante :

Silicium	68,7
Carbone	30,5
Fer	0,4
Calcium	0,1
	<u>99,7</u> %

Lorsque j'ai effectué des expériences portant sur plusieurs kilogs de mélange, je n'ai pas fait subir au carbure de silicium une semblable purification qui constituerait un traitement fort long. Le carbure finement pulvérisé fut simplement lavé à l'eau courante, en le remuant constamment pour éliminer les petites paillettes de graphite qui surnagent presque toutes; ce lavage fut suivi d'une dessiccation dans un séchoir chauffé à l'air chaud jusqu'à absence complète d'humidité.

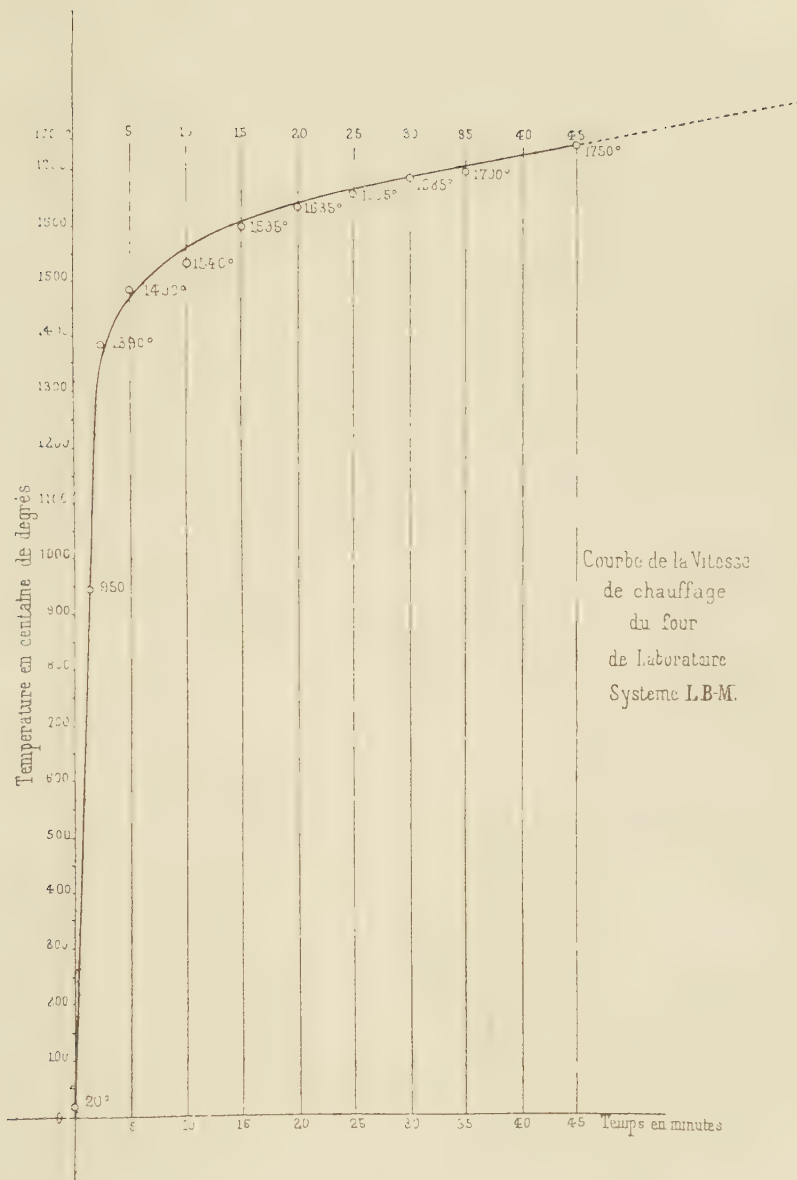
d) MODES DE PRÉPARATION DES MÉLANGES. — J'ai préparé les mélanges de deux manières différentes, selon que les réactions entre le carbure de silicium et les oxydes métalliques étaient des expériences de laboratoire portant seulement sur quelques centaines de grammes ou selon qu'elles étaient des expériences de laboratoire, portant sur des poids de plusieurs dizaines de kilogs.

Dans le premier cas, j'ai pris les constituants du mélange : carbure de silicium, oxydes métalliques et fondants, déjà réduits en poudre fine, correspondant à un passage au tamis n° 120, sans laisser de résidu et je les ai mélangés. A ce propos. on sait combien il est difficile de réaliser un mélange réellement homogène de poudres fines, même de couleur très différente, car celle qui possède la couleur la plus vive, comme certains oxydes, enrobe et colore les particules des autres poudres et peut laisser croire qu'un mélange sommaire a suffi à obtenir l'homogénéité du mélange parce que l'homogénéité de teinte semble obtenue : pour s'en rendre compte, il suffit de prélever une partie du mélange, de le frotter, une seule fois, dans un seul sens, entre deux surfaces horizontales bien planes : cette action mécanique, en étalant une couche très mince des poudres, rompt l'enrobage et révèle combien le mélange est en général loin d'être régulier.

Pour obtenir un produit bien homogène, j'ai soigneusement mélangé, dans un récipient en grès vernissé, les poudres des constituants, puis j'ai versé ce mélange sur un tamis, muni d'un cadre de bois un peu haut, et posé sur un second récipient; pour permettre un passage facile des poudres au travers de ce tamis les mailles doivent en être plus larges que celles qui correspondent à la grosseur de la poudre traitée : ainsi un tamis n° 25 convient bien à une poudre n° 120. Le mélange fut passé au travers du tamis n° 25, au moyen d'un petit cube de bois promené à plat sur la toile métallique du tamis chargé, jusqu'à ce qu'il ne restât plus de matières. Le mélange tombé dans le récipient possédait alors une teinte très irrégulière que j'ai rendue plus homogène, avec la main : quatre ou cinq tamisages semblables ont produit finalement une poudre qui a filtré au travers du tamis avec une teinte uniforme.

Pour parfaire l'opération j'ai placé le mélange dans un bocal en grès contenant une douzaine de billes de porcelaine de la grosseur d'une noisette; après avoir fermé le bocal avec un bouchon plat, muni d'un papier, faisant joint hermétique, je l'ai remué vigoureusement dans tous les sens pendant quelques minutes : les billes finissent de mélanger les poudres d'une manière parfaite.

Après quelques instants de repos, destinés à laisser aux poussières très fines, en suspension, le temps de se déposer, le bocal est ouvert et le mélange prêt à être chargé dans les creusets.



Or, on sait qu'il n'est pas facile d'éviter des pertes par projections ou entraînement, quand on charge dans un creuset au rouge des matières pulvérulentes froides, car l'air emprisonné entre les particules s'échauffe très rapidement, se dilate dès qu'elles arrivent au contact de la paroi incandescente et l'on observe alors une véritable « ébullition » des matières pulvérulentes, produite par l'air qui s'échappe au travers de la masse, en entraînant des quantités notables de poudre. Le même phénomène se produit si on porte trop rapidement au rouge un creuset chargé au préalable, à froid, avec des poudres fines. La fermeture du creuset par un couvercle, n'empêche pas ces pertes, elles se produisent par les interstices qui existent entre le creuset et le couvercle, si ce dernier ne s'applique pas exactement sur le premier; si, au contraire, l'adhérence de ces deux parties est parfaite, l'air chaud acquiert une pression suffisante pour soulever légèrement le couvercle, et filtrer par le joint ainsi créé, en entraînant les poudres en quantités plus ou moins importantes.

Pour éviter ces pertes par entraînement, j'ai transformé la matière pulvérulente, au sortir du bocal, en une pâte, par addition d'eau légèrement silicatée, versée en quantité suffisante, pour former un mélange assez plastique, que j'ai façonné, entre les doigts, en petites boulettes. Une dessiccation à 120° leur donne une dureté suffisante pour être manipulées, sans exiger des soins particuliers, et sans risquer de les voir s'effriter. Ce sont ces boulettes que j'ai chargées dans les creusets au rouge. Au bout de quelques instants, celles qui sont le plus rapidement saisies par le feu, éclatent en fragments plus ou moins gros, mais sans formation de produits pulvérulents, facilement entraînaibles; celles qui se sont échauffées plus lentement, gardent leur forme jusqu'à la température à laquelle la réaction commence à se produire puis elles disparaissent.

Dans le second cas, lorsque j'ai préparé des mélanges allant jusqu'à 50 kg., j'ai employé le procédé du « briquetage », qui est en grand ce que la méthode des boulettes est en petit, et qui est, comme on le sait, employée actuellement dans quelques usines américaines pour charger les hauts-fourneaux avec des minerais de fer pulvérulents difficilement traitables autrement.

J'ai chargé ensemble, dans un broyeur rotatif « Alzing », revêtu intérieurement de plaques de carborundum, et contenant des galets de silex, le carbure de silicium, les minerais d'oxydes métalliques, les fondants, et 10 % de marne argileuse comme agglomérant, le tout sous forme de morceaux grossièrement concassés. Après 2 heures de tournage, le broyage et le mélangeage sont entièrement terminés et la poudre obtenue est réduite à une grosseur correspondant au tamis n° 120 environ.

Cette poudre fut mise alors dans une cuve tournant autour de son axe vertical, et munie de râclettes, afin de l'y humidifier régulièrement, au moyen de 6 à 8 % de son poids d'eau. Puis cette poudre, légèrement humide, fut pressée dans les moules d'une presse hydraulique à 350 kg. par centimètre carré, sous forme de « briques » de $220 \times 110 \times 40$ mm. Celles-ci furent conduites après démoulage, dans des séchoirs où elles restèrent jusqu'à dessiccation complète et où elles acquièrent une solidité suffisante.

Dans de certains fours, j'ai employé ces briques telles quelles, mais lorsque je me suis servi de creusets, ces « briques » furent coupées en morceaux plus petits, de 40 mm. de côté environ, appropriés à la dimension des creusets; ces morceaux ont l'avantage d'être chauffés plus rapidement que les « briques » entières, qui sont plus longues à atteindre la même température, par suite du peu de conductibilité des oxydes métalliques pour la chaleur.

Cette méthode des boulettes et du briquetage aide bien la réaction; elle rapproche, en effet, les particules d'oxyde et de carbure de silicium et multiplie ainsi les points de contact où se produira la réaction.

e) DESCRIPTION D'UNE OPÉRATION FAITE DANS LE FOUR A GAZ. — Maintenant qu'ont été exposés en détail les différents procédés de préparation et les appareils employés, je décris le mode opératoire proprement dit.

Le collecteur des gaz du four de laboratoire étant relevé, et les deux couvercles E1 et E2 enlevés, je pose sur les trois cales en carborundum, placés à 120°, dans le bas de la chambre de combustion, une rondelle de 1 cm. d'épaisseur, en même matière et ayant un diamètre égal à celui de la partie inférieure du creuset: c'est sur cette rondelle que pose le creuset rempli de boulettes de mélanges d'oxydes et de carbure de silicium (planche III, fig. 1, p. 12^{bis}).

Il est nécessaire que le creuset soit centré exactement par rapport à la chambre de combustion, étant donné le faible intervalle qui existe entre les deux pièces (12 mm. environ).

Les robinets d'« air secondaire et primaire » étant fermés, j'ouvre celui du gaz et j'allume; je diminue la flamme éclairante de manière à l'amener à former une petite couronne régulière à la partie supérieure de la chambre de combustion, puis je l'oblige à descendre entre la paroi interne de la chambre et la paroi externe du creuset, en admettant un peu d'air primaire de telle sorte que la flamme soit petite et peu chaude afin de ne pas saisir le creuset, lorsqu'il est en argile réfractaire; quand ce dernier commence à devenir suffisamment chaud, un peu plus de gaz et d'air primaire l'amènent à 600°. Je place alors les couvercles E1 et E2 et je rabats le collecteur de gaz, après avoir fermé par le bouchon vertical, le trou du couvercle E2, dans le cas du premier dispositif, et après avoir mis un couvercle sur le creuset qui émerge, dans le cas du second dispositif (planche III, fig. 2, p. 12^{bis}). Lorsque la température de la chambre de combustion atteint 600 à 700°, le fond du tube de visée apparaît nettement comme un disque rouge orangé, c'est alors que j'opère la mise au point (1) du télescope de Féry, après avoir fait la mise au zéro du galvanomètre fermé sur lui-même. La vitesse du chauffage est ensuite augmentée en admettant plus de gaz et d'air primaire jusqu'à ce que la pression lue au manomètre soit celle à employer: un second robinet, placé sur la conduite d'« air primaire », permet de régler avec exactitude la pression, en laissant échapper un peu d'air, si le manomètre indique par exemple 1050 gr. au lieu de 1000 gr.

(1) Cette mise au point peut être faite également en introduisant dans la chambre de combustion du four sans creuset et froid, une lampe à incandescence en verre dépoli qui fournit ainsi une surface de visée lumineuse.



Fig. 1

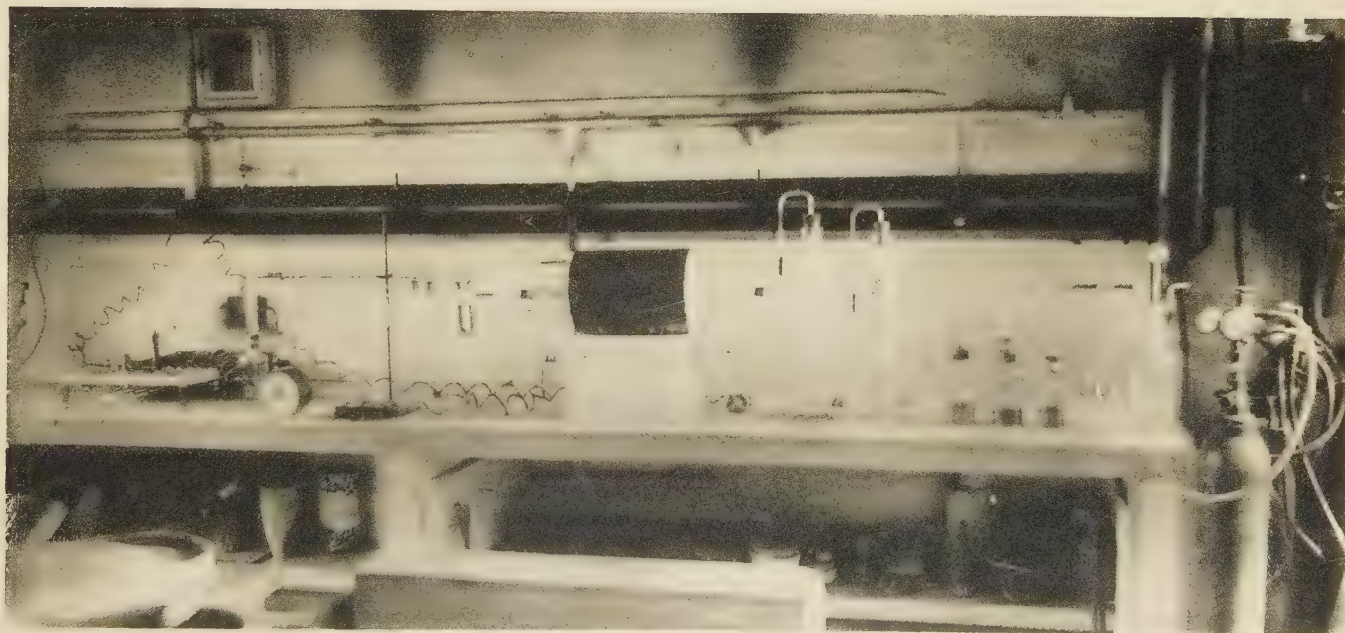


Fig. 2

Ceci fait, le robinet d' « air secondaire » est ouvert en grand, et, d'après le bruit régulier du four, d'après la longueur des flammes qui en sortent, et d'après la vitesse de chauffage intérieur, lue au galvanomètre, je règle l'admission des gaz combustibles. Toutes ces opérations sont beaucoup plus longues à décrire qu'à effectuer.

Quel que soit le dispositif de creusets employé, au-dessus de 1000° et de 100° en 100° au plus, j'ai arrêté net l'arrivée des gaz, et en relevant le collecteur, j'ai examiné ce qui se passe dans le creuset. Pour conserver une température de chauffage constante, il suffit de fermer un peu le robinet de l'air secondaire pour pouvoir maintenir le four, par exemple pendant 25 minutes, à 1550° exactement.

Quand au bout d'un certain temps, il ne se dégage plus de gaz oxyde de carbone du creuset, la réaction est terminée. Au moyen d'un petit agitateur en terre réfractaire, ou d'un tuyau de pipe en terre, plongé rapidement à la surface du bain, je me rends compte de l'aspect physique du laitier et de son degré de fluidité, qui doit être suffisant pour permettre la descente des globules métalliques. Si ce résultat est atteint, tous les robinets sont fermés et le creuset se refroidit lentement dans le four, pour permettre à l'alliage de cristalliser. Si au contraire le laitier n'a pas une fluidité suffisante, j'ajoute dans le creuset un fondant à base de

Borate de chaux	25
Verre blanc	25
Pegmatite	25
Fluorure de calcium	25
	100

Ce mélange est broyé en poudre fine, après avoir été préalablement fondu et coulé dans de l'eau froide à la manière d'un émail, cette première « fonte » lui donne, par la suite, un point de fusion très bas, 900° environ ; au moyen de l'agitateur le mélange est brassé et chauffé de nouveau jusqu'à fluidité voulue.

Après refroidissement, le creuset est sorti du four et brisé de manière à recueillir le culot métallique ; celui-ci est cassé en deux morceaux dont l'un reste comme document et l'autre, après broyage et porphyrisation, sert à fournir l'échantillon moyen nécessaire à l'analyse.

f) MÉTHODES ANALYTIQUES ET APPAREILS D'ANALYSE. — Pour doser le silicium et le carbone, dans les alliages produits par la réaction du carbure de silicium sur les oxydes métalliques, j'ai employé les procédés d'analyse de E. Jaboulay, chef de laboratoire à la « Société anonyme électrométallurgique procédés P. Girod, à Ugines (Savoie). »

Dosage du silicium. — Sa méthode de dosage du silicium est un perfectionnement de celle du dosage de la silice dans les silicates : celle-ci consiste à mélanger dans un creuset de platine un gramme du métal porphyrisé avec dix fois son poids d'un mélange de cinq parties de carbonate de soude anhydre et deux parties de nitrate de potasse, à porter ensuite au rouge le creuset fermé, et à l'y maintenir pendant quelques minutes ; l'analyse se poursuit alors comme celle

d'une argile : la silice est évaporée à siccité et reprise par de l'acide chlorhydrique, décantée après dépôt, lavée, décantée et reprise par de l'acide chlorhydrique plusieurs fois et enfin lavée et filtrée. A ce moment, et c'est là le perfectionnement apporté par Jaboulay, le filtrat et les eaux de lavage sont réunis et additionnés de 40 cm³ d'acide sulfurique dilué de moitié, puis évaporés jusqu'à apparition de fumées blanches abondantes ; on reprend à nouveau par de l'acide chlorhydrique étendu de moitié, et par quelques gouttes d'acide nitrique, à seule fin de redissoudre le platine, provenant de l'attaque du chlorure de platine par l'acide sulfurique : l'origine première de ce platine réside dans l'attaque du creuset par le mélange oxydant alcalin. Une seconde filtration sépare la silice qui était passée dans le premier filtrat, il reste à laver, sécher, calciner en prenant les précautions d'usage.

Le platine est éliminé du filtrat par l'hydrogène sulfuré.

Par ce procédé de la seconde évaporation, en présence d'acide sulfurique, Jaboulay a pu éviter des erreurs en moins, allant de 0,82 % à 1,45 % et portant sur une teneur réelle en silicium de 23,48 % d'une part et de 52,40 %, d'autre part.

Le poids de silice obtenu et multiplié par 0,4702 donne le poids de silicium.

En opérant comme il vient d'être dit, j'ai pu obtenir les deux premières décimales constantes dans trois analyses du même produit.

Exemple. — Dans un acier à 5 % de nickel :

	Premier dosage	Deuxième dosage	Troisième dosage
Silicium.	0,181	0,186	0,184

Dosage du carbone. — Pour doser le carbone, la méthode de Jaboulay consiste à brûler dans un courant d'oxygène pur et sec, à une température de 1000° environ, l'alliage porphyrisé et mélangé à des poids déterminés de sesquioxyde de bismuth, lesquels sont de :

1,5 gr.	pour un poids de 0,5 gr. de ferro-chrome à 5 à 10 % de carbone,
3	— 1 — à moins de 5% de carbone,
1,5	— 0,5 ferro-manganèse,
5	— 0,5 ferro-silicium à 25 à 33 % de silicium,
10	— 0,5 — à 50 % de silicium,
16	— 0,5 — à 75 à 85 % de silicium.

Le sesquioxyde de bismuth sert d'oxydant intermédiaire et, dans les mélanges riches en silicium, absorbe une partie de la chaleur dégagée brutalement, par leur oxydation ; autrement, cette réaction brise la nacelle dans laquelle est placé le mélange à oxyder.

Voici une vue de l'appareil que j'ai employé pour le dosage du carbone : (fig. 2, planche V, p. 16 *bis*).

De droite à gauche : tube d'oxygène sous pression, laveur à soude diluée, robinet à trois voies, laveur à permanganate acide, deux laveurs à acide sulfurique, éprouvettes à chaux sodée, éprouvette desséchante à chlorure de calcium, four électrique à tubes de porcelaine vernissée à l'intérieur et à l'extérieur

dans lequel est placé la nacelle à combustion. Les bouchons de caoutchouc du long tube de porcelaine sont protégés contre le rayonnement calorifique intérieur par des bouchons en toile d'amiante roulée et calcinés. Tube en U à acide chromique humide pour oxyder les traces d'anhydride sulfureux, tube dessécheur en U à chlorure de calcium, tube absorbeur en U à chaux sodée, tube dessécheur en U à chlorure de calcium, le dosage de l'anhydride carbonique produit est fait par pesée de ces deux derniers tubes. Tube en U, vide, destiné à empêcher le retour en arrière de l'acide sulfurique du barboteur de Maquenne dans le tube à chlorure de calcium destiné aux pesées : ce retour en arrière peut en effet s'effectuer avec les alliages riches en silicium ou en carbone qui fixent une forte proportion d'oxygène. Barboteur de Maquenne à acide sulfurique, flacon vide destiné à arrêter les retours d'eau dus à la trompe à eau, interrupteur, ampèremètre, rhéostat.

L'opération d'un dosage de carbone par combustion de l'alliage dans l'oxygène s'effectue ainsi : la nacelle contenant l'alliage porphyrisé ou en très petite tournure quand cela est possible, est placée dans le tube traversant le four électrique de part en part, le tube dessécheur en U à chlorure de calcium est relié directement par un petit tube de verre avec le tube en U vide, le caoutchouc de communication peut être fermé par une pince énergique ; les deux tubes absorbeurs pour dosage, robinets fermés, sont donc hors circuit gazeux ; le robinet à trois voies, en tête de l'appareil, est tourné de manière à établir la communication avec le flacon de lessive de soude ; on fait fonctionner la trompe à eau pendant trente minutes, on purge ainsi l'appareil de toutes traces d'anhydride carbonique et de vapeur d'eau. Au moyen de la pince à caoutchouc, on interrompt le courant gazeux à son entrée dans le petit tube de verre de communication et on remplace ce dernier par les deux tubes absorbeurs pour dosage ; la trompe à eau étant toujours en marche, les robinets des tubes en U pour dosage sont ouverts un à un en commençant par la gauche du tube absorbeur en U à chlorure de calcium, et en allant vers la droite jusqu'à la pince qui est détachée ; puis le robinet à trois voies est tourné de manière à admettre l'oxygène dans l'appareil avec un dégagement de 2 bulles à la seconde environ.

Au moyen de l'interrupteur, le circuit électrique est fermé et l'ampérage réglé au moyen du rhéostat. En une heure, la température de 1100° est atteinte, mais la réaction se produit déjà au bout de trente minutes environ vers 700° à 800° ; on en est averti par un arrêt dans le dégagement des bulles d'oxygène qui passent dans le barboteur de Maquenne et même par une remontée plus ou moins importante de l'acide sulfurique dans le tube central de ce barboteur. Une demi-heure après la fin du chauffage à 1100° , les robinets des tubes absorbeurs pour dosage sont fermés. puis celui de l'oxygène. Ces tubes absorbeurs sont pesés après refroidissement et après avoir été ouverts pendant 10 secondes pour égaliser la pression entre l'intérieur des tubes et l'air extérieur. Le poids d'acide carbonique absorbé par l'ensemble de ces deux tubes et multiplié par 0,2727 donne le poids de carbone contenu dans l'alliage.

La nacelle renferme une masse entièrement fondue très homogène, sans

aucune bulle, d'un mélange d'oxydes métalliques, de silice et d'oxyde de bismuth.

Les résultats obtenus sont très exacts; les deux premières décimales sont constantes, par exemple : dans une fonte, au nickel-fer riche en silicium.

	Premier dosage	Deuxième dosage	Troisième dosage
Carbone	0,359	0,356	0,354

g) MÉTALLOGRAPHIE MICROSCOPIQUE. — Après avoir essayé pour l'attaque des surfaces polies des alliages siliciés, plusieurs réactifs liquides ou gazeux, j'ai arrêté mon choix sur deux liquides acides qui ont donné les meilleurs résultats.

Le premier réactif était composé d'acide fluorhydrique en solution à la concentration commerciale, en dilution dans deux fois son volume d'alcool à 95°. L'attaque d'une surface polie par cet acide fluorhydrique alcoolique se fait d'une manière très faible, puisque l'acide fluorhydrique se trouve bloqué par l'éthérification de l'alcool en excès. Pour augmenter l'énergie de l'attaque et la graduer facilement, il suffit d'ajouter de l'eau distillée à cet acide fluorhydrique alcoolique : la quantité d'eau ajoutée permet de graduer l'intensité de l'attaque. Les proportions qui ont donné les meilleurs résultats pour les alliages riches en silicium ont été les suivantes en volumes :

{	Solution d'acide fluorhydrique pur à concentration ordinaire	1
{	Alcool à 95°	2
{	Eau distillée	1

Pour se servir de l'acide fluorhydrique alcoolique, il faut en prélever un certain volume, le verser dans une capsule en platine et placer l'alliage poli dans ce liquide; puis on observe de minute en minute s'il y a attaque. Si au bout d'une durée totale d'immersion de 5 minutes l'alliage n'est pas attaqué, on ajoute, dans ce mélange d'acide et d'alcool, de l'eau distillée, goutte à goutte, en se rappelant que plus il y a d'eau venant saponifier le fluorure d'éthyle, plus l'attaque de la surface polie est énergique et on se rend compte de la valeur de l'attaque comme précédemment, de minute en minute, au moyen du microscope. La vitesse d'attaque pour l'acide fluorhydrique aqueux dont la composition a été donnée, varie de 2 minutes à 6 heures selon la nature de l'alliage; la durée de 6 heures est nécessaire pour distinguer par exemple le carbure de chrome du siliciure de chrome, pour colorer la cémentite et la distinguer du carbure de chrome ou du carbure double de chrome et de fer.

Le second réactif que j'ai employé était de l'eau régale à laquelle j'ai fait subir un certain traitement pour en assurer la stabilité et en permettre le chauffage.

La liqueur acide composée de :

{	Acide nitrique à 36°	100	} en poids
{	Acide chlorhydrique à 22°	150	

fut chauffée, à une douce température, jusqu'à coloration brune maxima;

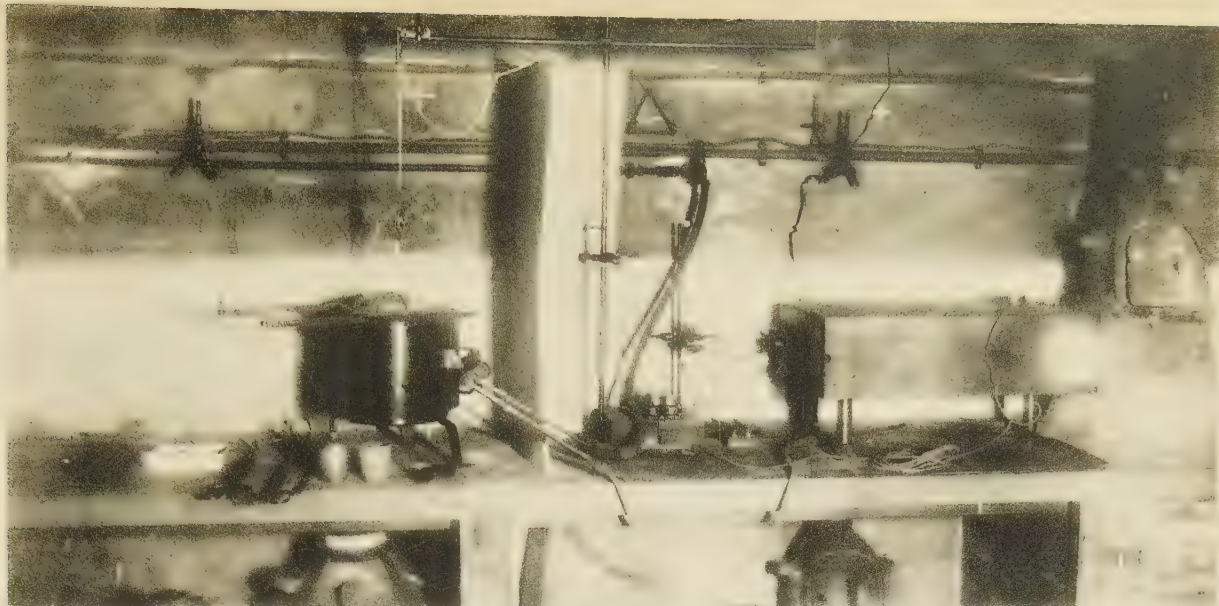


Fig. 1

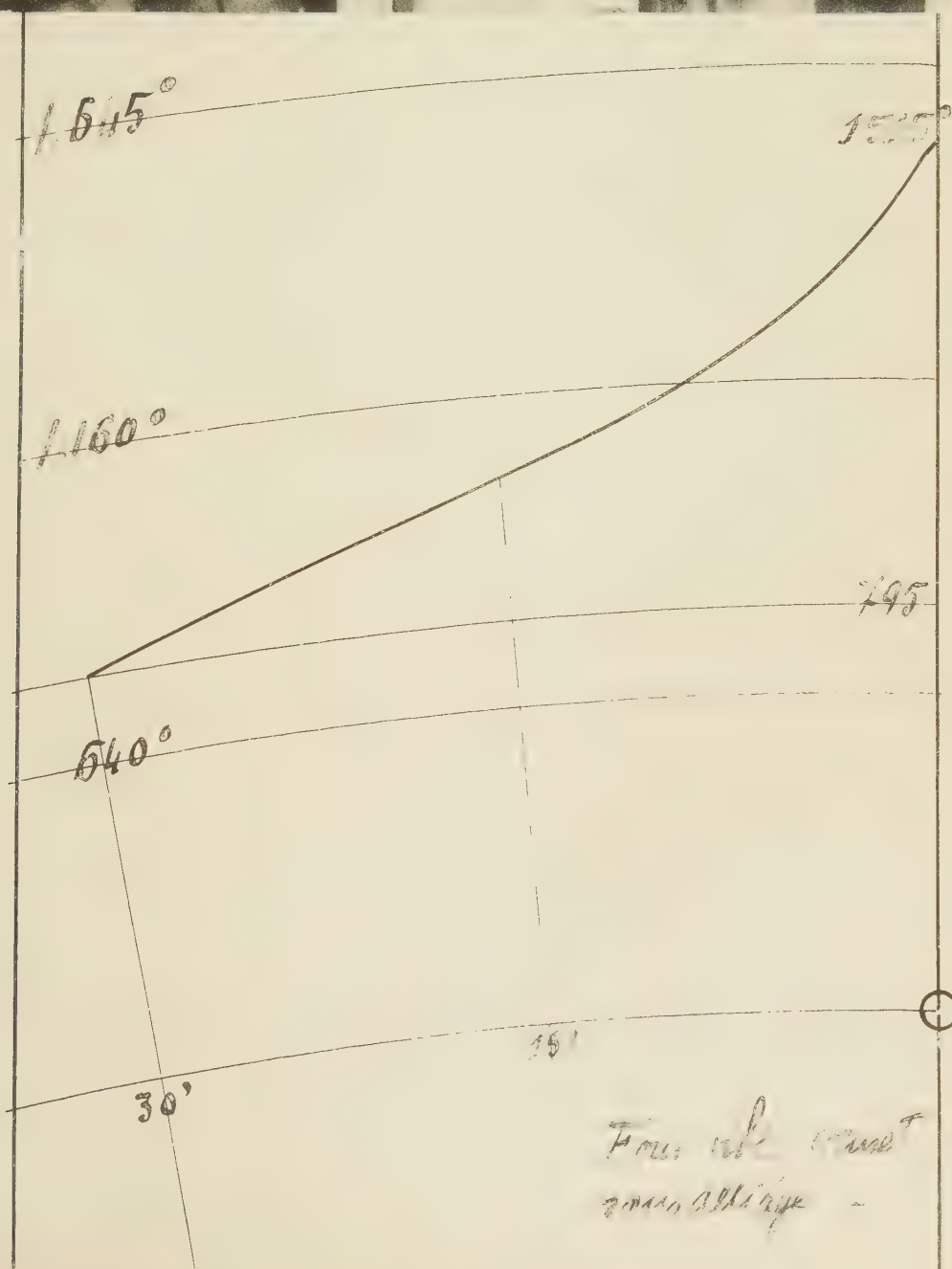


Fig. 2

50 cm³ de cette liqueur acide furent alors versés dans 100 cm³ de perchlorure de fer à 45°, de manière à combiner les chlorures d'azotile, de nitrosile avec le perchlorure de fer, lequel est capable de donner les composés Fe³ Cl⁴, 2NO Cl et Fe³ Cl⁵, NO³ Cl. Les attaques de surface polie faites avec ce réactif dilué au moment de l'emploi avec 50 cm³ d'eau sont beaucoup plus régulières, beaucoup moins brutales et plus fines qu'avec l'eau régale sans perchlorure de fer; il semble qu'en l'occurrence le perchlorure de fer vienne « freiner » la vitesse d'attaque par suite de sa combinaison avec les chlorures des oxydes de l'azote.

Lorsque l'on emploie cette eau régale avec perchlorure de fer, il est indispensable, lorsque l'attaque est terminée, d'éliminer la très mince couche de silice formée par oxydation du silicium de l'alliage. Sans cette précaution on voit, en effet, dans le champ du microscope, surtout si l'examen dure quelques minutes, cette silice se dessécher peu à peu, subir un retrait, qui fait que la pellicule se déchire suivant des surfaces à apparence géométriques dont chacune d'elles possède des colorations parfois très diverses qui peuvent laisser croire à l'existence de corps différents dans l'alliage étudié. Pour éliminer cette silice, je n'ai pas voulu employer l'acide fluorhydrique dont l'attaque aurait pu fausser les résultats obtenus par l'attaque précédente à l'eau régale avec perchlorure de fer; il a suffi de tremper quelques instants la surface attaquée dans une solution chaude à 10 % de fluorure d'ammonium, laquelle est sans action corrosive sur les surfaces d'alliages étudiés.

L'examen des surfaces polies fut fait avec le microscope de H. Le Chatelier. Le plus petit grossissement employé a été de : 115 diamètres et le plus fort de 375; toutes les micrographies données dans ce travail ont été faites à ces deux grossissements.

h) COURBES DE REFROIDISSEMENT DES ALLIAGES. — Les courbes de solidification de quelques alliages siliciés furent déterminées avec l'appareil photographique de S. Wologdine, enregistrant, en fonction du temps, les variations de température d'un couple thermo-électrique plongé dans l'alliage liquide et protégé de son contact par un tube de silice fondue (planche VI, fig. 1, p. 20 *bis*).

La quantité de chaque alliage étudié par refroidissement a été de 400 g. au minimum.

Le four employé était un four Mecker de la plus grande dimension et contenant un creuset en plombagine.

Les épaisses parois de ce four assurent un refroidissement suffisamment lent et régulier.

Afin que le couple thermo-électrique fût bien centré par rapport au volume d'alliage fondu et ne vint pas toucher la paroi interne du creuset, j'ai chargé la tête du tube de silice au moyen d'un écrou en acier dont le poids était très supérieur au poids de métal déplacé par la partie du tube de silice immergée dans l'alliage fondu.

Le tube de silice et son écrou étaient suspendus à un long fil d'amiante coulisant dans un tube de verre recourbé et supporté par une pince.

La position du couple, ayant été repérée dans un creuset vide, placé dans

le four froid, permettait de régler la longueur du fil de telle manière que le couple revint occuper la même position dans le creuset rempli d'alliage fondu en laissant simplement coulisser le fil d'amiante.

L'ensemble des soudures froides était placé à 70 cm. du four et protégé du rayonnement calorifique par un carton d'amiante de grande dimension formant écran. Une variation de 10° aux soudures froides pour une température constante de la soudure chaude, était sans action sur la déviation du galvanomètre : or, la variation de température aux soudures froides n'a jamais dépassé 5° dans chaque expérience.

La graduation en degrés des déviations du galvanomètre de l'appareil de Wologdine fut faite au moyen de l'eau bouillante, du plomb pur, de l'aluminium, du chlorure de sodium, du cuivre et du platine. Les métaux avaient un grand degré de pureté et, sauf le platine, furent fondus sous une couche de charbon de sucre.

Dans l'appareil enregistreur de Wologdine, le système de coordonnées, tracé sur la plaque par le déplacement du rayon lumineux, à temps constant et à température constante, est constitué par deux courbes : la première, axe vertical est une portion de courbe dont la flèche est minime, et permet de la confondre avec une droite ; la seconde, axe horizontal, peut être assimilée à un arc de cercle (pl. VI, fig. 2, p. 20 *bis*.)

Voici la courbe de refroidissement du four, déterminée dans les conditions mêmes des expériences, mais en employant un creuset vide, fermé par un couvercle, percé d'un trou pour laisser passer, à frottement doux le tube de silice du couple. Ce couvercle joue le rôle de la surface d'un métal, en régularisant les échanges de chaleur entre le volume intérieur du creuset vide et le volume du four.

Les mesures effectuées avec cet appareil sur les alliages étudiés n'ont eu pour but que de rechercher la température de solidification commençante des alliages et nullement de faire une étude systématique qui eût été des plus longues et des plus difficiles, étant donné la complexité de certains de ces alliages, et le caractère industriel de quelques-uns d'entre eux résultant des impuretés qu'ils contenaient, du fait même de leur préparation.

CHAPITRE III

Action du carbure de silicium sur quelques oxydes métalliques.

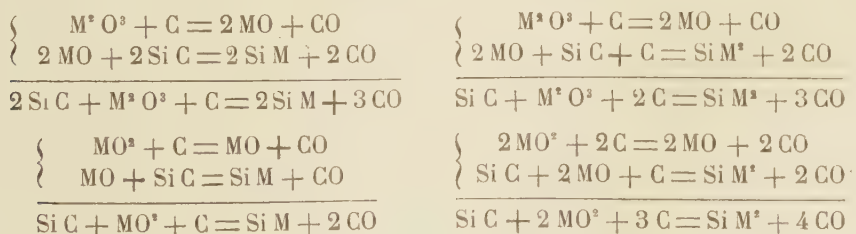
OBSERVATIONS SUR CERTAINS CORPS AUXILIAIRES QUI ENTRENT DANS LES MÉLANGES. — Les poids de carbure de silicium et d'oxydes métalliques que j'ai fait réagir, ont toujours correspondu à une ou plusieurs molécules de chacun d'eux, employés dans le rapport voulu pour reproduire les siliciures déjà connus.

J'ai pu déduire, de recherches préliminaires, que parmi les oxydes suroxygénés, qui, par conséquent, ont un ou plusieurs atomes d'oxygène plus actifs que celui qui correspond au protoxyde, presque tous se comportent comme des oxydants énergiques de la molécule de carbure de silicium.

Au contraire, après avoir pris soin de les réduire partiellement, au moyen d'une matière carbonée, destinée à les transformer en protoxydes, afin de supprimer ce qu'il y avait d'excessif dans leur caractère oxydant, j'ai constaté que leur action oxydante ne dépendait plus alors que du dernier atome d'oxygène uni au métal se faisait sentir d'une manière plus modérée et ne s'attaquait plus qu'à la partie carbonée de la molécule de carbure de silicium.

Comme de plus, cette réduction partielle des oxydes s'opérait à une température inférieure à celle à laquelle le carbure de silicium réagissait sur eux, j'ai pu en conclure qu'une première réaction s'effectuant à une température basse, 500° à 800°, préparait au sein même du mélange les oxydes qui réagiraient à une température plus élevée (1300° et plus) sur le carbure de silicium avec le rendement maximum en silicium récupéré.

L'ensemble des réactions, en partant des deux types d'oxydes métalliques les plus courants, peut être représenté par les formules types suivantes, correspondant l'une au siliciure Si M, l'autre au siliciure Si M².



Comme matière carbonée employée à la réduction partielle des superoxydes, j'ai choisi, pour les expériences effectuées avec quelque 100 g. de

mélange, le noir de fumée; celui-ci, après purification par des traitements alternés à la benzine, à l'alcool et à l'éther avait la composition suivante :

Carbone	94,2
Cendres	0,5
Mat. volatiles	4,3
	99,00 %

Pour les expériences portant sur plusieurs dizaines de kilog. de mélange, j'ai choisi un charbon de bois dont l'analyse était la suivante :

Carbone.	73,5
Cendres	12,2
Fau et mat. volat.	14,2
	99,9 %

Quant à la limite de siliciuration maxima du métal de l'oxyde, on comprend qu'elle ne puisse pas dépasser la teneur en silicium qui correspond à l'équation : $\text{Si C} + \text{MO} = \text{Si M} + \text{CO}$. Pour dépasser cette limite sans avoir recours à la dissociation, sous l'influence de températures élevées, d'un excès de carbure de silicium, sans avoir recours à la dissolution d'un excès, de carbure de silicium, il faudrait pouvoir faire réagir, en l'absence de toute matière carbonée libre, une molécule d'un bi-oxyde métallique sur deux molécules de carbure de silicium : dans ce dernier cas il serait indispensable que les deux atomes d'oxygène aient une valeur de relation identique avec leur radical métallique et que ce dernier fût capable de donner un siliciure suivant l'équation $\text{MO}' + 2 \text{Si C} = \text{Si}'\text{M} + 2 \text{CO}$.

Bien que la réaction qui produit le siliciure Si M se soit accomplie presque quantitativement et, en tous cas, avec un rendement meilleur que celui fourni par la réaction produisant le siliciure de formule Si M^3 , il y a eu toujours un peu de carbure de silicium oxydé : la quantité de silice formée est d'autant plus grande que le métal de l'oxyde se combine plus difficilement au silicium, ou ne se combine facilement qu'au carbone. Il était donc nécessaire d'éliminer cette silice en la combinant à une base complexe pour en former un silicate suffisamment fusible.

Pour arriver à ce but, les bases alcalines ou leurs sels dissociables, sont à rejeter complètement au cas présent car, ainsi que je l'ai constaté par des expériences préliminaires, elles exercent une action superficiellement destructrice sur le carbure de silicium, laquelle, par la couche de silicate alcalin qui entoure chaque fragment de cristal, empêche le carbure de réagir sur l'oxyde métallique : cette action destructrice d'un fondant très alcalin s'exerce également sur le siliciure métallique obtenu. En effet, dans deux expériences effectuées à la même température sur deux poids égaux du même mélange, l'un sans fondant alcalin, l'autre avec addition supplémentaire d'un fondant riche en soude, les culots d'alliage obtenus possédaient entre eux une différence de

8 % de silicium. Les alcalino-terreux jouent un peu le même rôle que la soude, mais avec un degré de virulence très atténué.

Pour donner les meilleurs résultats, le fondant ne doit commencer à agir qu'une fois la réaction du carbure de silicium sur les oxydes métalliques complètement terminée et son point de fusion doit être supérieur à la température à laquelle cette réaction se produit. C'est à la chaux vive mélangée de magnésie calcinée, dans le rapport de leur poids moléculaire que j'ai eu recours pour constituer une « première étape de fondant » ; la proportion à ajouter au mélange est faible, 1 à 2 %, puisque la silice peut former des silicates bi-basiques alcalino-terreux très acides tout en restant suffisamment fluides. La réaction du carbure de silicium sur les oxydes étant terminée, pour faciliter, par une « seconde étape de fondant », le rassemblement des globules métalliques, j'ai ajouté dans le creuset le mélange déjà décrit composé de borate de chaux, de verre blanc, de pegmatite et de fluorure de calcium, dont le point de fusion est de 900° environ.

Pour les expériences portant sur des poids de mélange de plusieurs dizaines de kilog., j'ai remplacé le fondant précédent par de la marne argileuse du bassin de Paris, fusible entre 1250° et 1350°.

Action du carbure de silicium sur l'alumine.

Historique des alliages silicium-aluminium. — Le silicium se combine facilement à l'aluminium (1), par une union directe (2), en donnant des combinaisons stables (3). Par contre, lorsque le silicium est surtout en dissolution, comme dans les alliages d'aluminium très riches en silicium, ce dernier se sépare par refroidissement (4). En 1854, Sainte-Claire Deville a obtenu le silicium cristallisé en le dissolvant dans l'aluminium. Wöehler, en chauffant le fluosilicate de potassium avec de l'aluminium, a obtenu un alliage à 70 % de silicium et 30 % d'aluminium (5), dans lequel se trouvent des cristaux facilement discernables de siliciure (3). Sainte-Claire Deville, en 1854, produisit de l'aluminium contenant du silicium cristallisé, en électrolysant un chlorure double d'aluminium et de sodium impur (6). Wöehler arriva au même résultat par l'action du sodium sur de la cryolithe, dans un creuset en terre (7). Enfin, on obtient des culots ou des alliages métalliques de silicium et d'aluminium, dont on peut isoler le silicium par un traitement aux acides, en employant un des différents procédés suivants : réduction par l'aluminium fondu en excès, du tétrafluorure de silicium SiF_4 (8). Réduction de la silice par l'aluminium s'alliant avec la substance réduite (9). Réduction par l'aluminium au rouge blanc, d'un mélange de quartz et de verre (10). Réduction par l'aluminium d'un mélange de cryolithe et de verre pilé (11) ou de quartz (12). Réduction de la silice en présence d'aluminium (13). Réduction d'un fluosilicate de potasse par l'aluminium (2). Réduction d'un mélange de fluosilicate d'aluminium et de silice, par de l'aluminium dans un four à vent (14). La réduction de la silice par de l'aluminium donnerait des combinaisons de silicium et d'aluminium (5). Réduction de la silice par l'aluminium en présence de soufre (15). Électrolyse d'un mélange de chlorure de sodium, de fluorure double d'aluminium et de sodium, d'alumine et de silice (16).

Dans la fabrication du carborundum, on trouve, après passage du courant, à l'extérieur de la charge, une couche de carborundum vert, amorphe, pulvérulent, mélangé parfois de carbosiliciure d'aluminium (19). Au four électrique, la réduction de l'argile par le charbon donne également, sous l'influence de l'arc, un alliage de silicium, et d'aluminium (Cowles) (5), dans les mêmes conditions. La réduction du kaolin par le charbon, donnerait un alliage de formule : $2\text{Si}, \text{Al}$; cet alliage porté à 900° subit une liquation, il resterait du silicium. Dans l'aluminium fondu, on trouverait encore 5 % de silicium, ce dernier serait éliminé par un affinage au Bessemer en fournissant finalement de l'aluminium à 99,9 % de pureté (Viel) (17). L'aluminium fondu dissout le siliciure de calcium avec formation de siliciure d'aluminium (31).

Certains chimistes, par contre, nient la possibilité de l'existence de siliciures d'aluminium : Vigouroux dit, en effet, que l'aluminium ne s'unit pas directement au silicium ; il y a dissolution du silicium et, par refroidissement, abandon de silicium cristallisé. Il ajoute que le silicium et l'aluminium sont incapables de se combiner à l'état pur, pour donner un ou plusieurs siliciures, mais, que, cependant, à la faveur d'une impureté, apportant un troisième élément métallique, ils s'unissent pour donner un « silico-alumine » métallique (20).

Fraenkel, par l'analyse thermique a confirmé récemment que l'aluminium et le silicium ne forment aucune combinaison ; la solubilité des deux métaux, complète à l'état liquide, paraît extrêmement faible à l'état solide et en tout cas inférieure à 0,5 % de silicium d'une part et à 2 % d'aluminium d'autre part (20-a).

C'est, en effet, sous la forme de combinaisons triples que l'on commence à employer, dans la métallurgie, les alliages de silicium et d'aluminium. Mais avant de passer à l'examen de quelques-uns de ces alliages ternaires et de leurs propriétés principales, je termine ce qui a trait aux aluminums industriels et aux alliages binaires de silicium et d'aluminium : les aluminums industriels contiennent tous plus ou moins de silicium et il ne semble pas qu'à l'heure actuelle on sache s'il y est contenu à l'état de solutions ou de combinaisons. La proportion de ce corps varie de 0,028 % (21) à 0,15 % (22) et même à 1,94 % (23-24). Lorsque la proportion de silicium atteint 10 % ; l'alliage possède une couleur grise identique à celle de la fonte (25). A sujet des alliages binaires de silicium et d'aluminium, M. Baclé, dans son rapport à la Commission des Méthodes d'essai (1892), dit que, pour des teneurs en silicium qui varient de 6 à 10 %, ces alliages présentent une résistance de 25 kg. et un allongement inférieur à 10 %. Il ajoute qu'un recuit à 400° modifie complètement ces propriétés : la résistance tombe, en effet, de 23 kg. à 15 kg. et l'allongement peut s'élever légèrement (26). Parmi les alliages de silicium, d'aluminium et d'un troisième métal, qui sont fabriqués dans des usines électro-métallurgiques, certains de ceux-ci provenant des usines de MM. Bernard ont été employés pour l'affinage de la fonte et des aciers : ils contiennent de 5 à 20 % de silicium, et de 25 % à 0 de fer.

D'autres, au contraire, qui se rapprochent des alliages binaires, par suite de la faible proportion du troisième métal ont été préconisés comme alliages destinés à des usages mécaniques, la teneur en silicium y varie de 6,75 à 10 % et celle du fer de 1,25 % à 0 ; les meilleurs résultats de résistance ont été obtenus avec ceux dans lesquels la proportion de fer est faible et celle du silicium voisine de 10 %. Pour une teneur en silicium plus grande ces alliages de silicium-aluminium deviennent cristallins. Leur densité est voisine de celle de l'aluminium (27).

La Société la « Néo-Métallurgie » prépare un alliage qui rentre, vraisemblable-

ment aussi, dans les « silico-alumineux » ; il contient en effet, les proportions suivantes de

Silicium	35
Aluminium	20
Manganèse.	45
Carbone	0,20 %

Il est destiné à la fabrication d'aciers extra-doux (28).

Manchot et Kieser aussi, ont isolé deux composés triples de silicium-chrome-aluminium, qu'ils ont appelés « siliciures de chrome et d'aluminium », et qui répondent l'un à la formule : Cr^3AlSi^3 , et l'autre à AlCr^3Si^3 . Ces corps se présentent en cristaux hexagonaux, blanc-gris, de densité 4,7 pour le premier. Ils l'ont obtenu par fusion au four Perrot, d'un mélange de bichromate de potassium, de fluosilicate de potassium et d'aluminium (29).

M. E. Houghton signale des alliages qui ont été introduits avec succès dans quelques fonderies américaines : ce sont notamment un alliage mixte de « ferro-manganèse-silico-aluminium » et un alliage très friable qui a la composition suivante (30) :

Silicium	45,65
Aluminium	9,45
Fer	44,15
Carbone.	0,55
Phosphore	0,027
Soufre	0,010
	99,837 %

Comme conclusion, cette longue liste de réactions capables de produire des alliages de silicium et d'aluminium, n'a pas fait mention de combinaisons nettement caractérisées et décrites de siliciures d'aluminium ; mais elle met en lumière, plus ou moins directement, le fait d'une dissolution facile du silicium dans l'aluminium en fusion et la cristallisation du silicium par le refroidissement, sauf quand il existe dans l'alliage un métal susceptible de se combiner facilement au silicium : dans ce dernier cas il se forme une combinaison triple.

Quoique l'action des réactifs sur les alliages de silicium et d'aluminium ait été peu étudiée, Ditte déclare que les siliciures d'aluminium sont plus altérables que le silicium et l'aluminium pris séparément (2). Ceci expliquerait peut-être, que selon les réactifs plus ou moins énergiques employés à les isoler, certains chimistes aient trouvé des siliciures d'aluminium, dans des alliages de silicium-aluminium, alors que d'autres chimistes, au contraire, n'ont obtenu que du silicium.

ACTION DU CARBURE DE SILICIUM SUR L'ALUMINE. — Un mélange de carbure de silicium et d'alumine calcinée, dans les proportions suivantes :

3 molécules de carbure de silicium pur . . .	121,2
1 — d'alumine calcinée pure . . .	102,2
fondant chaux et magnésie . . .	»
	223,4

fut soumis pendant 10 minutes, à une température de 1700°. Aucun culot métallique ne fut recueilli et aucune trace de réaction commençante ne fut discernée ni à l'œil, ni au microscope; dans le mélange des poudres après refroidissement, les petits cristaux de carbure de silicium semblaient aussi intacts que l'alumine. Par contre, à la surface du mélange qui avait été en contact avec les gaz oxydants du four, le carbure de silicium s'était oxydé et combiné à l'alumine en formant une croûte de 3 mm. d'épaisseur, dure, à aspect saccharoïde, constituée par un silicate d'alumine.

(1) Fonzes-Diacon, *Traité de Ch. Min.*, de Moissan; t. IV, I, p. 14, 1905; Chabrie, *Chimie appliquée*, I, p. 345, 1905. — (2) Ditte, *Leçons sur les métaux*, I, p. 148, 1891. — (3) Ditte, *Leçons sur les métaux*, I, p. 146, 1891. — (4) Ditte, *Leçons sur les métaux*, I, p. 147, 1891. — (5) Chabrie, *Chimie appliquée*, I, p. 362, 1905. — (6) Deville, *Ann. Chim. Phys.* (3), XLIII, p. 27, 1855; *Comptes rendus*, XXXIX, p. 323, 1854. — (7) Woehler, *Ann. Phys. Chim.*, Pogg., XCVII, p. 484, 1856; *Ann. Chem. Pharm.*, Liebig., XCVII, p. 266, 1856; *Ann. Chem. Pharm.*, Liebig., CII, p. 382, 1857. — (7) Woehler, *Ann. Chim. Phys.* (3), XLVII, p. 116, 1856; Rammelsberg, *Berichte der Deutsch. Chem. Gesell.*, I, p. 222, 1868. — (8) Deville, *C. R.*, XLII, p. 49, 1856. — (9) Borchers, *Traité d'Électrometallurgie*, p. 109, 1896. — (10) Deville, *C. R.*, XL, p. 1034, 1855. — (11) Woehler, *Ann. Chem. Pharm.*, Liebig., CXXVII, p. 257, 1863. — (12) Winckler, *Journ. für Praktische Chemie*, XCI, p. 193, 1864. — (13) Hyde, *Journ. American Chem. Soc.*, XXI, p. 663, 1899. — (14) Vigouroux, *Ann. Chim. Phys.* (7), XII, p. 153, 1897. — (15) Kuhne, *Journ. Chem. Soc.*, LXXXVII, p. 331, 1904. — (16) Minet, *C. R.*, CXII, p. 1215, 1891. — (17) Viel, *Journ. de l'électrolyse et du four électrique*, CCXXIX, p. 1, 1906. — (18) Ditte, *Introduction à l'étude sur les métaux*, p. 303, 1902. — (19) J. Escard, *Revue électrique* (7), LXXVII, p. 150, 1907. — (20) Vigouroux, *C. R.*, CXXI, p. 951, 1905; *C. R.*, CXXIII, p. 115, 1896. — (20 a) Fraenkel, *Zeits. für Anorg. Chemie*, LVIII, p. 154, 158, 1908; Travaux du Laboratoire Tammann; Portevin, *Revue de Métallurgie*, IX, p. 251, 1909. — (21) Analyse de Campredon. — (22) Analyse de Moissan, sur un échantillon de Pittsburg, 1898. — (23) Analyse de Moissan, sur un échantillon de Neuhausen, 1896. — (24) Guillet, *Ét. Indust. des alliages métalliques*, p. 1109, 1906. — (25) Ditte, *Leçons sur les métaux*, p. 303, 1902. — (26) Guillet, *Ét. indust. des alliages métalliques*, p. 955, 1906. — (27) Guillet, *Ét. indust. des alliages métalliques*, p. 965, 1906. — (28) Guillet, *Ét. indust. des alliages métalliques*, p. 438, 1906. — (29) Manchot et Kieser, *Ann. Phys. Chem. Pogg.*, p. 337, 353, 1904 et p. 342, 356, 1905. — (30) Houghton, « Alliages ferreux pour la fonderie », *Journ. de l'Électrolyse et du four électrique*, I, p. 271, 1907. — (31) Moissan et Diltney, *Ann. Chim. Phys.* (7) XXVI, p. 289, 1902.

Alliage silicium-antimoine.

Historique. — A l'état liquide, l'antimoine et le silicium se mélangent en toute proportion et le silicium dissout jusqu'à 1 % d'antimoine. La température de solidification s'abaisse très rapidement pour des teneurs en silicium inférieures à 6 % (1).

(1) R. S. Williams, *Zeits. für anorg. Chemie*, LV, p. 19-21, 1908; Travaux du Laboratoire Tammann; Portevin, *Revue de Métallurgie*, VI, p. 219, 1909.

Alliage silicium-argent.

Historique. — Bien que différents composés contenant du silicium et de l'argent aient été signalés (1), l'argent ne s'unit pas directement au silicium (2), et ne réagit pas sur lui (3). Seulement l'argent fondu dissout le silicium en quantité beaucoup plus importante que ne le font le plomb et le zinc (3). Cette facile dissolution a peut-être pu

laisser croire qu'il y avait combinaison, jusqu'à ce que les travaux de Moissan et de Siemens aient résolu la question.

En effet, quels qu'aient été les modes de chauffage employés par Moissan, pour chercher à combiner le silicium et l'argent : fours à réverbère, four Perrot, four électrique à température plus ou moins élevée, le résultat fut toujours le même : l'argent liquide dissout le silicium, mais l'abandonne à l'état cristallisé au moment de sa solidification (4). Une partie du silicium, qui est entré en solution dans l'argent et qui s'est séparé à l'état cristallisé, avant la solidification du métal, possède la propriété d'être soluble dans l'acide fluorhydrique. La quantité de silicium soluble dans l'acide fluorhydrique diminue au fur et à mesure que la teneur en silicium augmente. Au contraire, dans l'argent qui n'est pas saturé de silicium, la quantité de silicium soluble dans l'acide fluorhydrique augmente et lorsque l'argent renferme moins de 2 % de silicium, ce dernier est à peu près entièrement soluble dans l'acide fluorhydrique (3) (5).

Vigouroux a établi que, lorsque du tétrachlorure de silicium, SiCl_4 , passe sur de l'argent chauffé à 900° environ, il y a réduction du tétrachlorure et formation de Si^2Cl^6 et de chlorure d'argent, on n'observe aucune siliciuration de l'argent par ce procédé (6).

Enfin, Arrivaut, par la méthode Tammann, a démontré qu'il n'y a pas de combinaisons entre l'argent et le silicium. Au-dessous de 4 %, les régules sont formées d'eutectique et d'argent. Dès cette teneur, des cristaux mixtes de silicium et d'argent commencent à apparaître de plus en plus nombreux, jusqu'à la teneur de 90 % de silicium. A partir de cette dernière teneur, les culots semblent homogènes, puisque l'eutectique a disparu (7).

(1) Martins-Woehler, *Ann. Chim. Phys.* (3), LIV, p. 218, 1858; Warren, *The Chemic. News and Journ. of Phys., Science*, LX, p. 5, 1889; LXVII, p. 303, 1893; De Chalmot, *American Chemical Journ.*, XVIII, p. 95, 1896. — (2) Ditte, *Introduction à l'étude des métaux*, p. 303, 1902. — (3) Moissan et Siemens, *C. R.*, CXXXVIII, p. 1299, 1904. — (4) *Id.*, *Four électrique*, p. 350, 1897. — (5) *Id.*, *Traité de chimie minérale* (2), II, p. 407, 1905. — (6) Vigouroux, *C. R.*, CXLIV, p. 1214, 1907. — (7) Arrivaut, *Revue de métallurgie*, V, p. 932, 1908.

Alliage silicium-bismuth.

Historique. — Le silicium et le bismuth ne sont pas miscibles à l'état liquide ; après refroidissement on observe deux couches, et le bismuth renferme du silicium cristallisé en aiguilles. Ces aiguilles disparaissent lorsque la teneur en silicium est de 0,8 % dans le bismuth, ce qui semble indiquer une solubilité à l'état cristallin ; à la température de solidification du bismuth, la solubilité du silicium est de 2 % environ. La température de solidification du bismuth n'est abaissée que de 3° par l'addition du silicium (1).

(1) R. S. Williams, *Zeits. für anorg. Chemie*, LV, p. 21, 1907; Travaux du Laboratoire Tammann; Portevin, *Revue de Métallurgie*, IX, p. 952, 1909.

Alliage silicium-étain.

Historique. — L'étain et le silicium à l'état liquide se mélangent en toutes proportions. Par refroidissement, le silicium se dépose d'abord, puis l'étain sensiblement pur (1).

ACTION DU CARBURE DE SILICIUM SUR LE BI-OXYDE D'ÉTAIN. — Le carbure de silicium et le bi-oxyde d'étain mélangés dans les proportions suivantes :

2	molécules de carbure de silicium pur.	80,8
1	— de bi-oxyde d'étain pur.	150,5
	chaux et magnésie	2
		233,3

furent chauffés à 1400° et produisirent un culot d'étain ne contenant pas de silicium en solution. Ce culot était recouvert d'une couche d'émail blanc opacifié par un peu d'oxyde d'étain et contenant un excès de carbure de silicium n'ayant pas été attaqué. L'équation de la réaction du carbure de silicium sur le bi-oxyde d'étain peut donc se représenter par



(1) Tamaru, *Zeits. für anorg. Chemie*, LXI, p. 40, 1909 ; Travaux du Laboratoire Tammann ; Portevin, *Revue de Métallurgie*, IX, p. 961, 1909.

Alliage silicium-or.

Historique. — L'or se combine plus facilement avec le silicium en voie de formation qu'avec le silicium ordinaire. Aussi fait-on réagir, à chaud, de l'or sur du silicium produit par la réduction d'un fluosilicate au moyen de sodium : par un chauffage au rouge blanc, on obtient ainsi un alliage d'or contenant 5 % de silicium (1). L'or contenant 3 % de silicium est gris jaunâtre et cassant (2).

(1) Warren, *Chemical News*, LX, p. 5, 1889 ; LXVII, p. 303, 1893. — (2) Winckler, *Journ. für praktisch. Chem.*, XXI, p. 203, 1864.

Alliage silicium-plomb.

Historique. — Le plomb ne réagit pas sur le silicium (1) ; en effet, la fusion d'un mélange de plomb et de silicium, sous une couche de cryolithe (2), ou dans un courant d'hydrogène (3), n'a pas donné de siliciure de plomb. Par chauffage, à la température de fusion du verre, d'un mélange des deux éléments, on obtient un alliage qui, traité par les acides, se dissout, en laissant un peu de silicium. Il y a dissolution, mais non combinaison (4).

La solubilité du silicium dans le plomb augmente avec la température, mais elle reste toujours inférieure à 1 % (5).

Les récents travaux de Tamaru en analyse thermique démontrent que le silicium et le plomb ne sont pas miscibles à l'état liquide, après refroidissement on trouve deux couches séparées par ordre de densité, la couche inférieure est formée par le plomb qui contient des petits cristaux de silicium visibles au microscope (6).

ACTION DU CARBURE DE SILICIUM SUR LE SESQUI-OXYDE DE PLOMB. — Un mélange de sesqui-oxyde de plomb et de carbure de silicium composé de

3 molécules de carbure de silicium pur.	121,2
1 — de sesqui-oxyde de plomb pur	461,8
chaux et magnésie	10
	593

fut chauffé à 1200° pendant 15 minutes. J'ai recueilli un culot de plomb ne contenant pas trace de silicium, recouvert d'un verre de silicate de plomb, de chaux et de magnésie, transparent, de couleur verdâtre par suite de la présence d'un peu de fer provenant du carbure de silicium. Ce verre enrobait un excès de carbure de silicium inattaqué. Le carbure de silicium réagit donc sur l'oxyde de plomb d'après l'équation suivante :



(1) Ditte, *Introduction à l'étude des métaux*, p. 303, 1902; Moissan, *Traité de chimie minérale* (2), II, p. 402, 1903. — (2) Berzélius, *Ann. Chem. Poggend.*, I, p. 220, 1824. — (3) Winkler, *Journ. für Praktische Chemie*, XCI, p. 193, 1864. — (4) Moissan, *Traité de chimie minérale* (4), II, p. 1034, 1905. — (5) Moissan et Siemens, *C. R.*, CXXXVIII, p. 657, 1904, et p. 1299, 1904; *Bull. Soc. Chim.* (3), XXXI, p. 1010, 1904. — (6) Tamaru, *Zeits. für anorg. Chemie*, LXI, p. 42, 1909; Travaux du Laboratoire Tammann; Portevin, *Revue de Métallurgie*, IX, p. 961, 1909.

Alliage silicium-potassium.

Historique. — Le silicium ne donne pas de combinaisons avec le potassium (1). Cependant, d'après Berzélius, le silicium réagit sur le potassium, au rouge, en donnant une masse gris-brun foncée, entièrement soluble dans l'eau en dégagant de l'hydrogène. Si on réduit au rouge de la silice anhydre par des vapeurs de potassium, le même produit est obtenu mélangé de silicate de potasse. Berzélius admet, de plus, que dans la réduction du fluosilicate de potassium par le potassium, il se forme également du siliciure de potassium (2).

Par contre, Deville qui, toutefois, n'a répété les expériences de Berzélius qu'avec du sodium, ne croit pas à la formation de siliciures de potassium (3). Vigouroux, qui reprit les expériences de Deville avec le sodium et le potassium, a conclu également dans le même sens (4). Winkler dit que le silicium cristallisé n'absorbe de vapeurs de potassium ni par un chauffage modéré, ni par un chauffage intense (5). Enfin, Moissan, au contraire, estime que le silicium en présence de potassium se change superficiellement en siliciure (6).

(1) Ditte, *Introduction à l'étude des métaux*, p. 303, 1902; *Leçons sur les métaux*, I, p. 421, 1891; Moissan, *Traité de chimie minérale*, III, p. 35, 1904. — (2) Berzelius, *Traité de chimie*, II, p. 80, 1846. — (3) Deville, *Ann. Chim. Phys.* (3), XLIX, p. 62, 1857. — (4) Vigouroux, *Ann. Chim. Phys.* (7), XII, p. 156, 1897. — (5) Winkler, *Journ. für praktisch. Chem.*, XCI, p. 197, 1864. — (6) Moissan, *Bull. Soc. Chim.*, XXVII, p. 1203, 1902; *Traité de chim. minérale*, III, p. 178, 1904.

Alliage silicium-thallium.

Historique. — A l'état liquide, le silicium et le thallium ne sont pas miscibles. Par refroidissement on observe deux couches nettement séparées (1).

(1) Tamaru, *Zeit. für anorg. chem.*, LXI, p. 44, 1909; Travaux du Laboratoire Tammann; Portevin, *Revue de Métallurgie*, IX, p. 962, 1909.

Alliage silicium-zinc.

Historique. — Le silicium se dissout dans le zinc fondu, et, par refroidissement, il s'en sépare à l'état cristallisé (1). La solubilité du silicium dans le zinc est plus grande que dans le plomb, mais elle est inférieure à celle de ce métalloïde dans l'argent (2).

Vigouroux a cherché à combiner directement le silicium et le zinc, à la haute température du four électrique : le résultat fut négatif (3).

(1) Sainte-Claire Deville et Caron, *C. R.*, XLV, p. 163, 1857; LVII, p. 786, 1863; Ditte, *Leçons sur les métaux*, II, p. 21, 1891; Winkler, *Journ. für Praktische Chemie*, XCI, p. 193, 1864. — (2) Moissan et Siemens, *C. R.*, CXXXVIII, p. 657 et 1299, 1904. — (3) Vigouroux, *C. R.*, CXXIII, p. 115, 1896.

Siliciure de baryum.

Historique. — On prépare le siliciure de baryum $Ba Si^2$ en réduisant un mélange de baryte et de silice par le carbone (1). C'est une masse cristalline, ayant une cassure analogue à celle du zinc, qui est attaquée plus rapidement par l'humidité que les siliciures de calcium et de strontium (2). Les acides décomposent le siliciure de baryum (2).

Par la décomposition du chlorure ou du fluorure de baryum, au moyen du courant électrique et en présence de silicium, Jungst et Mewes ont préparé le siliciure $Si Ba^2$ (3).

(1) Bradley, *The Chemical News and Journ. of Physical Science*, LXXXII, p. 149, 1900. — (2) Moissan, *Traité de chimie minérale*, III, p. 680, 1904. — (3) Jungst et Mewes, *Central Blatt.*, I, p. 195, 1905.

Siliciure de glucinium.

Historique. — Le glucinium ne paraît pas avoir été obtenu exempt de silicium (1).

Le glucinium s'unit au silicium à haute température (2). Le silicium et le glucinium fondent ensemble facilement et produisent un alliage qui contient jusqu'à 20 % de silicium (3).

Une combinaison de silicium et de glucinium a été préparée par Lebeau, en réduisant, à la haute température du four électrique, de la glucine par le silicium. C'est un produit cristallisé, contenant du siliciure de carbone comme impureté, et dont la composition n'a pas été établie (2).

(1) Ditte, *Leçons sur les Métaux*, II, p. 428, 1891. — (2) Lebeau, *Ann. Chim. Phys.* (7), XVI, p. 457, 1899. — (3) Debray, *Ann. Chim. Phys.* (3), XLIV, p. 11, 1855.

Action du carbure de silicium sur la chaux.

Historique du siliciure de calcium. — Le calcium se combine directement au silicium (1).

Le siliciure de calcium, $Ca Si^2$, fut préparé pour la première fois par Wöhler, en chauffant au rouge un mélange de sodium, de silicium et de chlorure de calcium (2).

On le prépare maintenant en réduisant, au four électrique, la chaux par le silicium : pour cela, on chauffe, avec un courant de 600 ampères sous 60 volts, un tube en charbon de cornue contenant un mélange de chaux et de silicium ; après réaction et fusion du mélange, la masse est entourée de carbure de calcium, de silicate de calcium. On trouve, au milieu, un culot brillant de siliciure de calcium, contenant une quantité variable de silicium libre (3). Une autre préparation consiste à réduire dans les mêmes conditions un mélange de silice, de chaux par du carbone (4). La décomposition, en présence de Si, du fluorure ou du chlorure de calcium au moyen du courant électrique donne également Ca Si^* (5). En 1902, Girod a fabriqué du siliciure de calcium contenant 70 % de silicium et 25 % de calcium (5-a). Enfin certaines fabrications donnent naissance à un peu de siliciure de calcium, qui constitue ainsi une impureté de produit industriel. On trouve, en effet, du siliciure de calcium dans le carbure de calcium (9), c'est lui qui engendre, sous l'action de l'eau, le « silico-acétylène », $\text{Si}^* \text{H}^*$, dont on constate la présence dans le gaz acétylène (6). On trouve également le siliciure de calcium dans les croûtes qui se forment dans la fabrication du carborundum ou siliciure de carbone : sous l'action de l'eau, ces croûtes dégagent un gaz silicié (6).

Le siliciure de calcium est une masse friable, à apparence métallique, formée de cristaux très brillants, grisâtres, durs comme le quartz, de densité égale à 2,5. Ces cristaux sont insolubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et l'ammoniac liquéfié (7). Plusieurs heures de contact avec de l'azote, à la température du rouge clair, font absorber au siliciure de calcium $\text{Ca Si}^* 5,2$ % de son poids d'azote, il se forme un azoto-siliciure de calcium qui produit de l'ammoniac sous l'action de la potasse fondue. Le carbone et l'aluminium, en réagissant sur le siliciure de calcium dévoilent des propriétés chimiques intéressantes. Le carbone, à la température de l'arc électrique, transforme le siliciure de calcium en carbure de calcium (3). Se produit-il, là, entre le silicium et le carbone, une réaction inverse de celle qui a lieu dans la fonte grise, où le carbone cède la place au silicium, ou bien se produit-il une dissociation du composé « silicium-calcium », avec formation ultérieure de carbure de calcium, le carbone prenant peu à peu la place du silicium volatilisé ? L'aluminium, une fois fondu, dissout le siliciure de calcium avec formation de siliciure d'aluminium (3). Bien que la combinaison du silicium et de l'aluminium soit si peu caractérisée, qu'elle ait pu être niée, il est curieux de constater qu'elle se produit dans ces conditions-ci. La possibilité de son existence est peut-être due, au cas présent, à un peu de calcium : le silicium, en effet, se serait combiné à l'aluminium grâce à la présence de ce troisième métal, pour donner un « silico-aluminure » (10). A l'air humide ou sous l'action de l'eau, le siliciure de calcium se délite lentement, en dégageant, selon les uns de l'hydrogène (3), selon les autres de l'hydrogène silicié de formule $\text{Si}^* \text{H}^*$ ou silico-acétylène (6). A propos de l'action des acides, on retrouve la même incertitude et les résultats contradictoires obtenus paraissent dépendre du procédé qui a servi à préparer le siliciure de calcium : en effet, le siliciure de calcium de Woehler, traité par de l'acide chlorhydrique aqueux donne de l'hydrogène et du « silicon » (11) tandis que le siliciure de calcium de Moissan et Dilthey, préparé par réduction de la chaux par le silicium, ne donne qu'un dégagement d'hydrogène et point de « silicon » dans les mêmes conditions de traitement (3). Bradley considère comme un silico-acétylène le produit résultant de l'action des acides sur le siliciure de calcium préparé par réduction d'un mélange de silice et de chaux par le carbone (12). Ce silicon est de couleur jaune plus ou moins foncé, il se rapproche de l'une des deux formules suivantes : $\text{Si}^* \text{O}^* \text{H}^*$; ou $\text{Si}^* \text{O}^* \text{H}^*$, il est formé par des petites lamelles jaunes transparentes

qui semblent constituer des pseudomorphoses du siliciure de calcium. On ne lui connaît pas de dissolvants (11).

D'après les récents travaux d'analyse thermique de Tamaru, la formule Ca Si^2 ne serait pas sûrement fixée (12-a). Tamaru a trouvé que l'acide acétique dilué, l'acide oxalique et l'acide tartrique attaquent très lentement les alliages de 91 à 60 % de silicium et très vite ceux de 52 à 38 % de silicium en dégageant un gaz spontanément inflammable; il reste une poudre blanche qui dégage de l'hydrogène sous l'action d'une lessive alcaline; les acides forts agissent de même. Les alliages de silicium-calcium contenant de 52 à 38 % de silicium sont attaqués par l'acide chlorhydrique concentré et par l'acide fluorhydrique en dégageant un gaz qui n'est pas spontanément inflammable en déposant du silicium (12-a).

Les siliciures alcalino-terreux et particulièrement le siliciure de calcium ont reçu récemment des applications industrielles. La métallurgie commence en effet à utiliser la grande puissance réductrice à haute température du siliciure de calcium, et sa faculté de former, après oxydation, des scories facilement fusibles. Par le calcium qu'il contient, il peut servir à éliminer le soufre et le phosphore des bains d'acier fondu, ce que ne fait pas l'aluminium; il peut également remplacer l'aluminium avec avantage pour empêcher la formation des soufflures dans les lingots, car le point de fusion des silicates calciques formés est très inférieur à celui de l'alumine.

La fabrication industrielle des siliciures de calcium s'opère d'une manière analogue à celle du carbure de calcium. On réduit par le charbon, au four électrique, un mélange de carbonate de chaux et de silice, ou encore on réduit la chaux par le silicium en solution dans les ferro-silicium riches, dans ce cas, on ajoute 15 % de chlorure de calcium pour rendre le bain plus fluide. Enfin la Société générale d'Électrochimie de Bozel (Savoie), a fait breveter un procédé qui consiste à remplacer la chaux par le carbure de calcium et la silice par le silicium afin d'éviter la réduction des silicates de chaux par le charbon, laquelle est toujours difficile. Le siliciure de calcium industriel possède un aspect métallique brillant, de couleur grise, il dégage une odeur désagréable d'hydrogène phosphoré gazeux; malgré sa haute teneur en calcium, il ne s'altère pas à l'air, il semble que ce siliciure de calcium industriel soit une solution solide de plusieurs siliciures (13).

Goldschmidt, enfin, a préparé des alliages silicium-calcium contenant une partie de silicium pour deux de calcium et des silicium-calcium-magnésium destinés à réduire les oxydes de chrome et de tungstène, en donnant une scorie plus fusible que l'alumine et qui permet par suite un meilleur rassemblement des gouttes métalliques liquides qui ont pris naissance (14).

ACTION DU CARBURE DE SILICIUM SUR LA CHAUX. — Du carbure de silicium et de la chaux vive mélangés dans les proportions suivantes :

1 mol. de carbure de silicium pur.	40,4
1 mol. de chaux vive pure	56
	96,4

ont été chauffés pendant dix minutes à 1690°. De blanc grisâtre qu'elle était, la masse du mélange est devenue noire, chaque boulette s'est entourée d'une coquille blanche de silicate calcique, fondue, cristallisée épaisse de 1 mm. au plus. A l'intérieur de cette coquille, dans la masse noire de la boulette, on dis-

tingue au microscope quelques sphérules gris foncé, à aspect métallique entourés d'une matière noire vitrifiée. A la partie inférieure du creuset, dans la région la plus chaude, la forme des boulettes a disparu et il ne s'est pas produit de coquilles de silicate calcique puisque l'action des gaz oxydants ne s'est pas fait sentir à cette profondeur : cette masse noire, mise dans de l'eau, dégage un gaz seulement inflammable au moyen d'une allumette et produisant l'éclat de la flamme de l'acétylène. Une solution étendue ou concentrée d'acide chlorhydrique produit un abondant dégagement de gaz non spontanément inflammable : dans la liqueur résultant de cette attaque, j'ai caractérisé qualitativement la silice et la chaux.

J'ai recommencé la même expérience en portant la température à 50° plus haut, soit 1740°. Le résultat obtenu fut identique au premier et il ne m'a pas été possible de rassembler un nombre de sphérules suffisant pour effectuer une analyse quantitative présentant quelque garantie de précision.

Il y a eu évidemment réaction entre le carbure de silicium et la chaux vive ; il est vraisemblable d'admettre qu'il s'est formé du carbure de calcium et du siliciure de calcium, et qu'il doit se produire entre les quantités de carbure de calcium et de siliciure de calcium en présence, des états d'équilibre qui sont fonction des températures.

(1) Moissan, *Bull. de la Soc. Chimique* (3), XXI, p. 865, 1899 ; *Ann. de Chim. Phys.* (71), XVIII, p. 289, 1899. — (2) Woehler, *Ann. Chim. Pharm. Liebig*, LXXV, p. 255, 1863. — (3) Moissan et Diltthey, *Ann. de Chim. Phys.* (71), XXVI, p. 289, 1902. — (4) De Chalmot, *Americ. Chem. Journ.*, XVIII, p. 319, 1896 ; Jacobs, *British Assoc.*, p. 699, 1900 ; Bradley, *Chem. News and Journ. of Phys. Science*, LXXXII, p. 149, 1900. — (5) Jungst et Mewes, *Central Blatt*, I, p. 195, 1905. — (5-a) Gin, *C. R. Congrès intern. Electricité Marseille*, VI^e section, p. 191, 1909. — (6) N. Caro, *Sur les causes d'explosion de l'acétylène*, *Journ. de l'Electrolyse et du Four élect.*, CCLXXVII, p. 13, 1908. — (7) Moissan, *Traité de Chim. Minérale*, III, p. 583, 1904. — (8) Geuther, *Journ. für Prakt. Chem.*, XCV, p. 425, 1865. — (9) Le Chatelier, *Bull. de Soc. Chim.*, III, XVII, p. 794, 1897. — (10) Vigouroux, *C. R.* CXLI, 951, 1903. — (11) Woehler, *Ann. Chim. Pharm. Liebig*, CXXVII, p. 257, 1863 ; *Ann. Chim. Phys.* (3) LXIX, p. 224, 1863. — (12) Bradley, *The Chem. News and Journ. of Phys. Science*, LXXXII, p. 149, 1900. — (12 a) Tamaru, *Zeits für anorg. Chemie*, LXII, p. 81, 89, 1909 ; Travaux du Laboratoire Tammann ; Portevin, *Revue de Métallurgie*, IX, p. 953, 1909. — (13) Donath et Lissner, *Oesterr. Zeits. für Berg. und Hüttenwesen*, (nos 2 et 9), octobre 1909. — (14) *Revue Scientifique*, XXIV, II, p. 753, 1909.

Siliciure de cérium.

Historique. — L'électrolyse du fluorure de cérium et de potassium, effectuée dans un creuset de porcelaine, au moyen de 8 éléments Bunsen, donne du siliciure de cérium (1). La réduction de l'oxyde de cérium par le silicium, sous l'action de l'arc électrique, permet d'obtenir le siliciure de formule $CeSi^*$ (2). Le siliciure de cérium possède une couleur d'acier et une structure microcristalline ; il est attaqué par les acides minéraux avec dégagement d'hydrogène, enfin, au rouge il réduit la vapeur d'eau (3).

(1) Ullick, *Sitzungsberichte der Math.-Naturwis. Klasse der Kais. Akademie der Wissenschaften*, LII, p. 115, 1865. — (2) Sterba, *C. R.*, CXXXV, p. 170, 1902. — (3) Moissan, *Traité de Chimie minérale* II, p. 840, 1904.

Action du carbure de silicium sur l'oxyde de chrome.

Historique des siliciures de chrome. — Le silicium se combine au chrome, directement (1) à la température d'un four à coke soufflé ou à la température d'un four électrique (2) pour donner des siliciures parfaitement cristallisés (1); la facilité avec laquelle cette union s'effectue, avait été constatée depuis que l'on cherchait à isoler le chrome : en effet, la réduction, à la température d'un four soufflé, d'un composé oxygéné de chrome, au moyen de charbon, donnait un métal plus ou moins chargé en carbure et en siliciure; l'origine du silicium se trouvait dans la matière des creusets où la réduction était effectuée (3), même lorsque ces creusets étaient brasqués ou fabriqués en chaux (4). Dans un four électrique, alimenté par un courant de 1.000 ampères sous 60 volts, la réduction directe d'un minerai de chrome (chromite) par le charbon a donné à Moissan un ferrochrome titrant :

Silicium	1,1	
Chrome	60,9	
Fer	31,6	
Carbone	6,1 %	(5)

L'analyse d'un ferrochrome industriel préparé à Ugine, indique :

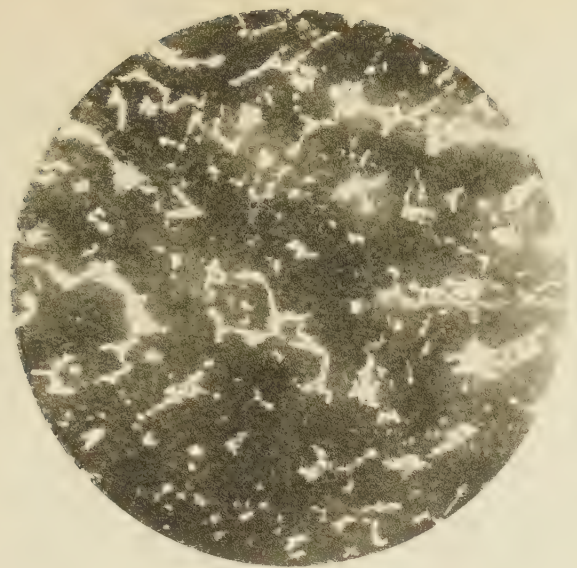
Silicium	1,27	
Chrome	65,00	
Fer	23,16	
Carbone	9,02 %	(6)

Enfin le chrome, même lorsqu'on le prépare par l'aluminothermie, contient du silicium, celui-ci provient soit du sesqui-oxyde traité, soit du creuset où s'opère la réduction, dont le garnissage de magnésie renferme toujours un peu de silice (7).

Les siliciures de chrome caractérisés sont : Si Cr^3 ; Si Cr^2 ; $\text{Si}^2 \text{Cr}^3$; $\text{Si}^2 \text{Cr}$.

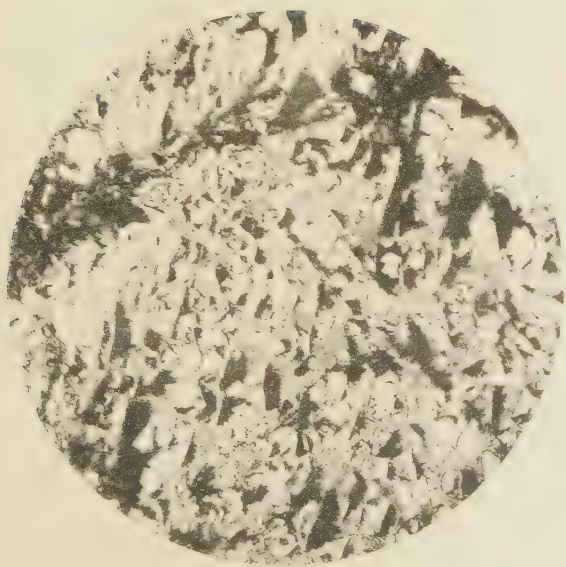
Si Cr^3 . — Ce siliciure a été préparé par Zettel, en réduisant, dans un creuset en argile réfractaire, chauffé, du sesqui-oxyde de chrome par de l'aluminium, en présence de cuivre. Le produit fondu, après concassage, et traitement à l'eau régale et lavages, abandonne le composé Si Cr^2 (8). Le silicium, au cas présent, provient uniquement du silicate d'alumine plus ou moins siliceux, qui constituait le creuset. En fondant un mélange de cuivre et de chrome avec une petite quantité de silicium, Lebeau et Figueras ont préparé également Si Cr^3 (9). Le siliciure de chrome Si Cr^3 se présente sous la forme d'une poudre grise, cristalline, constituée par des cristaux arborescents ayant une densité de 6,52 à 18°, rayant le verre. Il est inattaquable par les acides, sauf par l'acide fluorhydrique, mais peu attaqué par le soufre, le chlorate de potasse et la potasse fondus; par contre, il est décomposé par le chlore, le brome au rouge, et rapidement détruit par le mélange oxydant de chlorate de potasse et d'acide nitrique (8).

Si Cr^2 . — Le second siliciure de chrome a été découvert par Moissan, qui l'a préparé de trois manières différentes : Moissan chauffa tout d'abord, dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'hydrogène, une nacelle brasquée au silicium contenant de la fonte de chrome. Après un chauffage qui a amené une déformation du tube de porcelaine, mais qui était inférieur au point de fusion de la fonte de chrome, il obtint un petit lingot de siliciure de chrome impur. Comme dans le cas du siliciure de fer Si Fe^2 , la possibilité de cette combinaison, à une température peu élevée, ne paraît due qu'à la tension de vapeur du silicium (10). Le second procédé consiste à chauffer au four élec-



Si	=	21.08
Cr	=	75.0
Fe	=	0.2
C	=	3.38
		99.66 %

Attaque normale



Attaque forte



trique, avec un courant de 900 ampères sous 50 volts, du chrome non carburé avec 15 % de son poids de silicium. Moissan obtint ainsi un culot à cassure cristalline renfermant le siliciure de chrome empâté dans un excès de métal. Enfin, en réduisant dans un four électrique alimenté par un courant de 950 ampères sous 70 volts, un mélange de silice et de sesqui-oxyde de chrome par du carbone, Moissan obtint un culot fondu, à cassure cristalline, renfermant quelques géodes tapissées de cristaux aciculaires de Si Cr^3 . Les culots métalliques préparés dans ces trois opérations furent concassés, pulvérisés et traités par de l'acide fluorhydrique concentré, à froid, en évitant toute élévation importante de température, afin de ne pas attaquer le siliciure formé (11). Le siliciure de chrome préparé dans ces conditions est toujours mélangé d'une petite quantité de siliciure de carbone, qui a pris naissance par l'action du silicium soit sur le creuset de charbon de cornue, soit sur le carbone libre en excès. Le siliciure Si Cr^3 a été également préparé par Lebeau et Figueras, d'après la méthode imaginée par Lebeau pour la préparation des siliciures. Ils firent réagir le silicium sur le chrome en présence de cuivre qui servit ainsi de solvant au silicium et au chrome, puis au siliciure formé (9). Enfin, Matignon a préparé Si Cr^3 en réduisant au four Perrot par de l'aluminium, un mélange de silice et de sesqui-oxyde de chrome. La séparation entre le culot de Si Cr^3 et la gangue d'alumine fondue se fait bien par ce procédé (12). Le siliciure de chrome Si Cr^3 est un corps cristallisé d'aspect métallique, d'une très grande dureté, rayant le quartz et le corindon. Le fluor réagit sur lui à froid mais le chlore ne l'attaque qu'au rouge, avec incandescence ; à 700° l'acide chlorhydrique gazeux le décompose en donnant du chlorure de silicium et de chrome. Le nitrate de potasse en fusion le transforme en chromate et en silice, mais la potasse fondue ne l'attaque que lentement (11).

$\text{Si}^2 \text{Cr}^3$. — Lebeau et Figueras ont découvert ce siliciure en chauffant, soit au four à vent, soit au four électrique, un mélange de siliciure de cuivre à 12 % de silicium et de chrome. Le culot concassé est traité alternativement par de l'acide nitrique à 50 % et par une lessive de soude pour éliminer le silicium libre et la silice (9). Enfin Vigouroux, en faisant passer des vapeurs de tétrachlorure de silicium sur du chrome à 1200°, a transformé ce dernier en $\text{Si}^2 \text{Cr}^3$ (13). Ce siliciure est constitué par des prismes quadratiques d'une densité de 5,6 à 0°, durs, rayant le verre. Le brome et le chlore l'attaquent au rouge, il est décomposé par l'acide fluorhydrique et chlorhydrique, ou par ce dernier en solution concentrée et chaude, enfin par les mélanges oxydants alcalins ; c'est un corps inoxydable à froid, et peu oxydable à 1100° (9).

$\text{Si}^1 \text{Cr}$. — Le dernier des siliciures de chrome a été signalé par de Chalmot, dans les produits de la réduction par le charbon d'un mélange de sesqui-oxyde de chrome et de silice en excès, opérée au four électrique (14). Dans cette réaction, ce composé ne semble pas avoir été isolé à l'état pur. Par contre, Lebeau et Figueras l'ont préparé d'après la méthode de Lebeau, en chauffant, à la haute température du four électrique, un mélange de siliciure de cuivre riche en silicium libre et de chrome. Des lavages alternés à l'acide azotique à 50 % et à la lessive de soude leur permirent d'isoler ce composé sous forme de petits cristaux durs, gris foncé (9).

Il faut signaler, enfin, deux combinaisons de silicium de chrome et d'aluminium, qui appartiennent vraisemblablement à la catégorie de corps que Vigouroux a découverts, et appelés « silicoaluminures » (15).

La première de ces deux combinaisons répond à la formule $\text{Cr}^3 \text{Al Si}^3$, elle a été obtenue par Mauchot et Kieser en réduisant, au four Perrot, par de l'aluminium, un mélange de fluosilicate et de bichromate de potassium.

Ce corps se présente sous la forme de cristaux hexagonaux, blanc gris, de densité égale à 4,7; il est insoluble dans la soude, dans les acides nitrique et sulfurique, dans l'eau régale, seuls l'acide fluorhydrique et les alcalis fondus l'attaquent (16).

La seconde combinaison a pour formule $\text{Al Cr}^3 \text{Si}^4$, elle a été obtenue par Mauchot et Kieser dans les mêmes conditions que la précédente, mais le régule fondu contient de 34 à 50 % de silicium libre. Ce sont de petits cristaux qui ressemblent à ceux de la combinaison précédente, un peu moins attaquables par l'acide fluorhydrique et partiellement dissociables à 1100° (17).

Au point de vue industriel, les silico-ferro-chrome sont préparés soit au four à creuset, soit plus généralement maintenant au four électrique.

Les Aciéries d'Unieux ont exposé, en 1889, un silico-ferro-chrome répondant à la formule :

Silicium	8
Chrome	30
Carbone	5 %

Voici la composition moyenne de cette sorte d'alliage qui est la plus couramment fabriquée et employée :

Silicium	8 à 10
Chrome	50
Fer.	38
Carbone	2 %

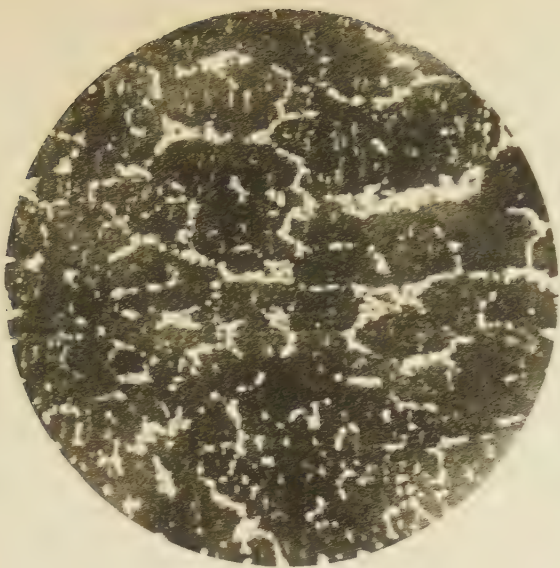
Ces silico-ferro-chrome servent à introduire dans un acier, concurremment avec le chrome, une certaine quantité de silicium. Il semble que le point de fusion élevé de ces alliages ait été le principal obstacle lorsqu'on a voulu les utiliser pour incorporer le chrome et le silicium, ou le chrome seul (le silicium servant alors pour l'affinage) dans des métaux ou des alliages autres que ceux dérivés du fer (18). Enfin, Gin a préconisé l'emploi du siliciure de chrome Si Cr^3 , pour la préparation du chrome pur, en oxydant le silicium combiné, au moyen d'une addition de sesqui-oxyde de chrome, ou de chromate de potassium ou de bichromate, faite dans le bain de siliciure de chrome fondu (19).

ACTION DU CARBURE DE SILICIUM SUR LE SESQUI-OXYDE DE CHROME — Expériences faites en vue de reproduire le siliciure de chrome $\text{Si}^2 \text{Cr}^3$. Un mélange de

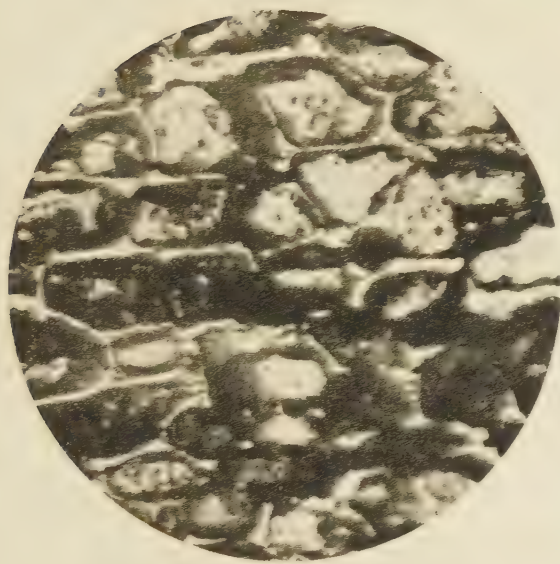
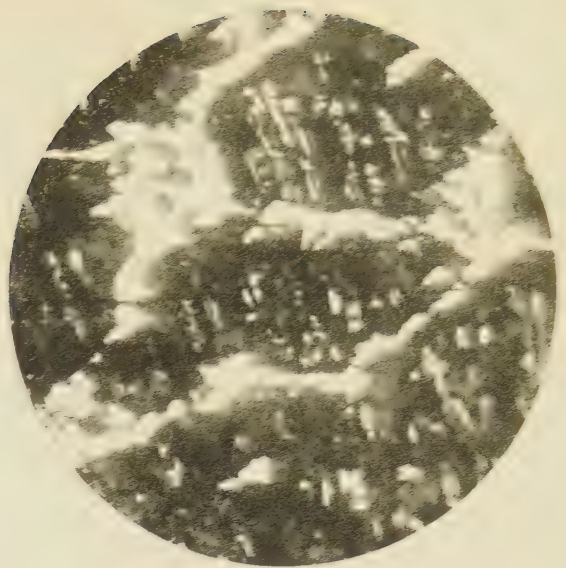
4 mol. de carbure de silicium pur à 99,2	162,9
3 — de sesq. de chr. calciné à 99,5 %	456,6
5 at. de carbone à 94 %	63,8
chaux, Magnésie	8
	691,3

fut chauffé graduellement jusqu'à 1630°.

Dans une première expérience, à 1360°, il se produisit un dégagement abondant d'oxyde de carbone avec apparition de sphérules métalliques très cassantes. Dans une seconde expérience où la chauffe fut poussée jusqu'à 1550°, il se forma un petit culot métallique au sein d'une masse frittée contenant beaucoup de sphérules non rassemblées. Dans une troisième expérience, à 1370°, il y eut toujours le dégagement d'oxyde de carbone constaté précédemment. L'ad-

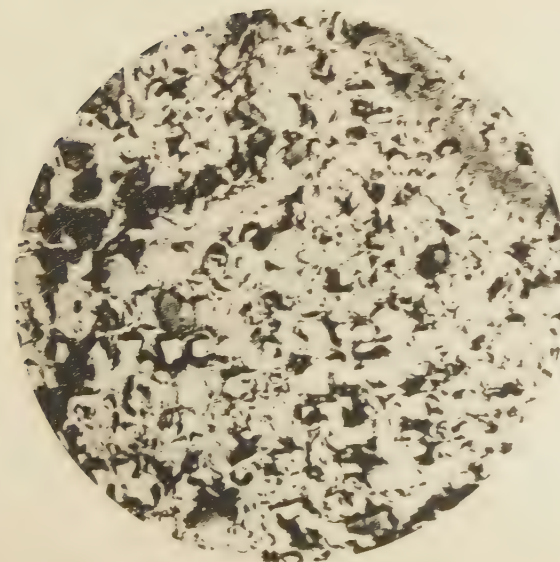


Attaque forte

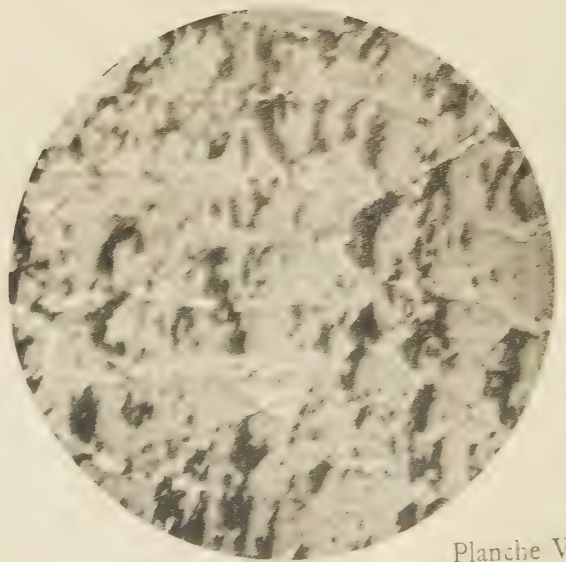


Attaque moyenne

Si	= 20.84
Cr	= 78.0
Fe	= 0.1
C	= 0.89
99.83 o/o	



Attaque normale



dition, à 1550°, du fondant complexe à base de pegmatite, etc..., décrit auparavant, et suivie d'un chauffage poussé jusqu'à 1630°, température qui fut maintenue pendant 10 minutes, permit de recueillir un culot de 55 g., bien cristallisé, possédant une légère retassure et de couleur gris clair. Cet alliage est très dur, il raye facilement le verre, mais il est très fragile. Dans une quatrième expérience le même dégagement abondant d'oxyde de carbone fut constaté à 1370°, mais la température finale ne fut portée que jusqu'à 1590°. Le culot obtenu présentait les mêmes caractéristiques physiques que dans l'expérience précédente.

L'analyse des deux derniers culots était la suivante :

			Calcul théorique
Silicium	21,08	20,90	26,6
Chrome.	75,00	76,4	73,3
Fer	0,2	0,3	»
Carbone	3,38	2,21	»
	<u>99,66</u>	<u>99,81</u>	<u>99,9 %</u>

Comme il est impossible de séparer le siliciure de chrome du carbure, j'ai dû me résoudre à ne conserver que le plus stable des deux, le carbure de chrome. Une attaque du culot, d'une durée de deux semaines par l'acide fluorhydrique étendu et fréquemment renouvelé, n'a laissé subsister que le carbure de chrome. Le dosage du carbone, dans ce résidu métallique a indiqué dans une première analyse, 13,51 % et, dans une seconde, 12,92 % : ces deux résultats correspondent très sensiblement au carbure $C^2 Cr^3$ à 13,3 % de carbone.

Si donc on retranche de la composition centésimale des deux siliciures obtenus la proportion de carbure de chrome calculée à partir de 3,38 % et de 2,21 % de carbone, sur la base du carbure $C^2 Cr^3$ à 13,3 % de carbone, on obtient :

C^2	3,38	C^2	2,21
Cr^3	22,00	Cr^3	14,3

Il reste :

Cr	53	Cr	62,1
Si	21,08	Si	20,90

Or, si, prenant pour base les teneurs en chrome non combinées au carbone, on calcule la quantité de silicium nécessaire pour transformer ce chrome en siliciure $Si^2 Cr^3$, on trouve respectivement :

Cr^3	53,00	Cr^3	62,1
Si^2	19,2	Si^2	22,5

Il y a donc dans le premier cas un excès de silicium de 1,08 % et dans le second cas un défaut de 1,6 % de silicium : ce silicium en excès doit vraisemblablement saturer les traces de fer que contient l'alliage et exister, de plus, à l'état de solution solide dans le siliciure $Si^2 Cr^3$. Dans cette dernière hypothèse,

L'attaque micrographique n'est pas assez subtile pour permettre de distinguer les deux constituants de cette solution solide.

L'attaque de la surface polie de l'alliage à 21,08 % de silicium montre des plages homogènes de siliciure de chrome affectant des formes cristallines et entourées d'eutectique constitué par le siliciure de chrome et le carbure C^3Cr^3 . Une attaque très prolongée par l'acide fluorhydrique alcoolique permet de ne laisser subsister que le carbure C^3Cr^3 , les régions occupées par le siliciure étant corrodées et apparaissant en creux avec les formes cristallines qu'avait le siliciure (planche VII, p. 36^{bis}).

En résumé, dans un silico-carbure de chrome correspondant aux concentrations indiquées, on peut dire qu'à 1590° l'alliage est complètement liquide, que le siliciure Si^3Cr^3 cristallise en premier et que le carbure de chrome C^3Cr^3 forme avec le siliciure un eutectique, la majeure partie du mélange réagissant suivant l'équation :



une faible quantité du même mélange réagit suivant cette seconde équation :



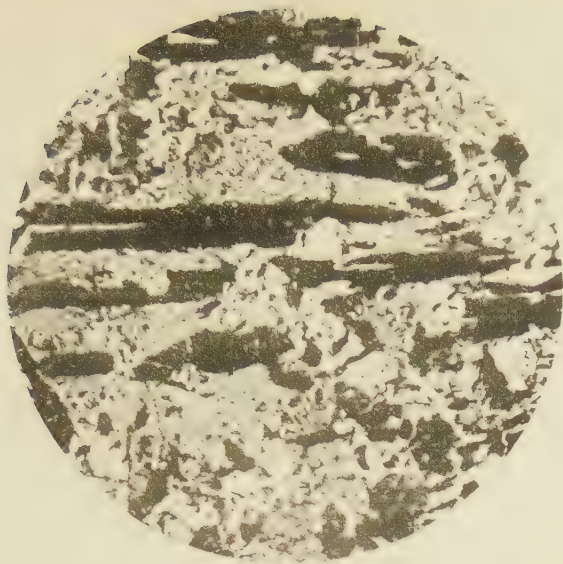
Expériences faites en vue de reproduire le siliciure de chrome Si Cr^3 . — Un mélange de

1 mol. de carbure de silicium à 99,2 %	40,7
1 — de sesq. de chr. calciné à 99,5 %	152,9
2 at. de carbone à 94 %	25,5
chaux et magnésie	2
	221,1

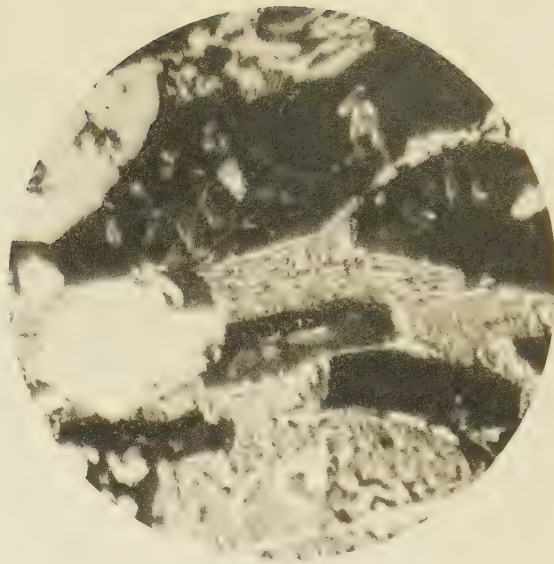
dans les quatre expériences qui furent faites, produisit toujours un abondant dégagement d'oxyde de carbone entre 1360° et 1370°. La température fut élevée jusqu'à 1565°, les culots obtenus étaient bien formés, cristallisés, de couleur gris métallique, très durs et très cassants; ils répondaient aux analyses suivantes :

					Calcul théorique
Silicium	20,84	10,81	9,93	9,21	21,2
Chrome	78,00	81,6	83,1	83,2	78,7
Fer	0,1	0,3	0,6	0,1	»
Carbone	0,89	6,65	6,24	5,92	»
	99,83	99,36	99,87	100,43	99,9 %

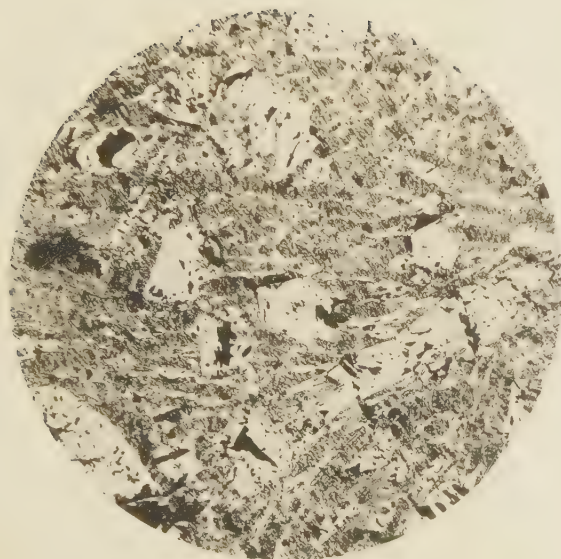
Comme dans le cas précédent du siliciure Si^3Cr^3 , un traitement prolongé à l'acide fluorhydrique permet d'isoler des quatre culots d'alliage le carbure de chrome à 13,3 % de carbone. Par suite, le calcul de l'analyse immédiate du siliciure de chrome à 20,84 % indique la composition suivante :



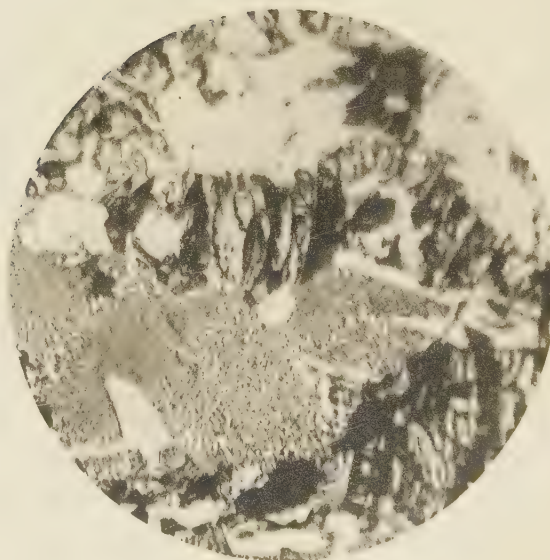
Attaque forte



Si	= 40.81
Cr	= 81.6
Fe	= 0.3
C	= 6.65
	99.36 %



Attaque normale



C ²		0,89
Cr ³		5,7
Si		19,4
Cr ²		72,3
		98,29

Il y a donc dans cet alliage un excès de silicium de 1,44 %, car le calcul du silicium saturant le chrome libre de carbone, effectué sur la base de Si Cr² conduit seulement à 19,4.

L'examen métallographique de cet alliage après l'attaque à l'acide fluorhydrique alcoolique montre l'intersection de cristaux dont l'axe est incliné par rapport au plan du polissage, ces cristaux prismatiques primaires sont entourés de petites baguettes de carbure de chrome et d'un peu d'un eutectique carbure de chrome-siliciure de chrome. Par une attaque prolongée au moyen du même réactif, le carbure de chrome subsiste seul sous forme de squelette cristallin. Comme la température atteinte n'a pas dépassé 1565° et que le siliciure Si Cr² a cristallisé en premier, on peut dire que cette température est nettement supérieure à la température de fusion du siliciure Si Cr³ (planche VIII, p. 38 *bis*).

Dans le second culot à 10,81 % de silicium l'analyse immédiate est la suivante :

C ²		6,65
Cr ³		43,3
Si		10,3
Cr ²		38,3
		98,55

cet alliage contient donc une proportion de 50 % de carbure de chrome et 0,51 % de silicium en excès sur le calcul théorique correspondant à Si Cr².

L'examen métallographique, après attaque à l'acide fluorhydrique alcoolique, révèle qu'à 1565°, le carbure de chrome C² Cr³ est fondu, qu'il cristallise en premier, qu'ensuite le siliciure Si Cr³ cristallise à son tour en longs cristaux très friables que le polissage effritte légèrement et qui apparaissent en creux sur la micrographie : l'ensemble de ces deux cristallisations successives est cimenté par un eutectique carbure de chrome-siliciure de chrome (planche IX, p. 40 *bis*).

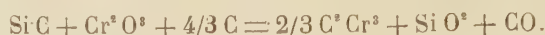
Les autres culots d'alliage à 9,93 et 9,21 % de silicium présentent les mêmes caractères métallographiques que celui à 10,81 %. Dans les opérations de polissage des alliages de chrome riches en silicium, il est très difficile d'obtenir des surfaces ne présentant pas de petits creux, car les siliciures de chrome sont tellement fragiles qu'il s'en détache facilement, par simple polissage sur le papier émeri n° 0000, des esquilles microscopiques dues au plan de clivage; la place occupée par ces esquilles apparaît alors, par grossissement, sous forme de petits segments noirs ombrés.

De cette série d'alliages correspondant au siliciure Si Cr², il résulte qu'il y

a deux réactions possibles entre le sesqui-oxyde de chrome et le carbure de silicium : l'une correspond à l'obtention du silicium Si Cr^3 et s'effectue ainsi :



l'autre correspond au carbure $\text{C}^3 \text{Cr}^3$, elle est réalisée d'après l'équation suivante :



Le rapport entre les quantités de carbure et de siliciure de chrome produites par ces deux réactions semble dépendre, soit de la vitesse de chauffage du mélange et par conséquent de sa masse, pour une température donnée, soit de la concentration en constituants n'ayant pas réagi à une température donnée et ne réagissant qu'à température plus élevée.

En remplaçant le sesqui-oxyde de chrome par du minerai de chrome (chromite) dont voici la composition moyenne :

Sesquioxide de chrome	47,6
Oxyde de fer (dosé en $\text{Fe}^2 \text{O}^3$)	46,2
Magnésie	5,5
Silice	0,2
	99,5 %

les résultats obtenus par la réaction du carbure de silicium se compliquent beaucoup et il n'est pas facile d'effectuer par voie chimique, de séparation complète pour isoler les constituants.

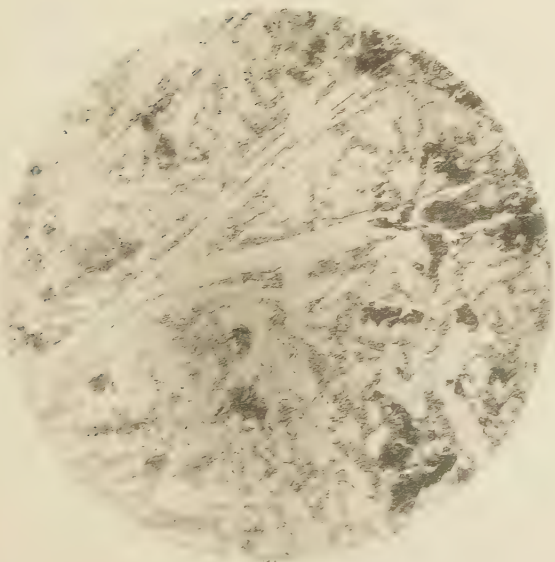
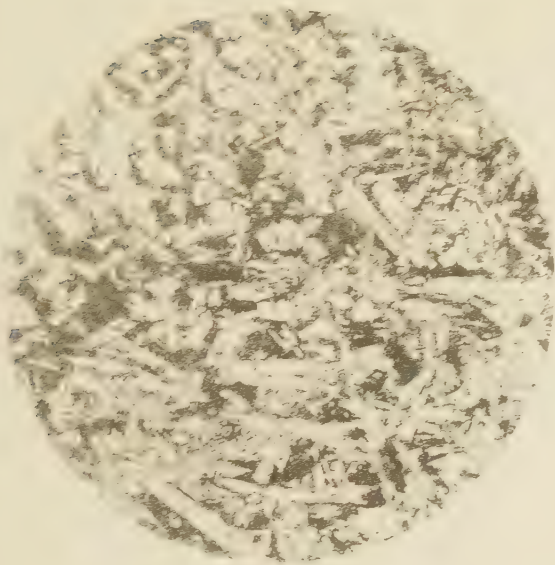
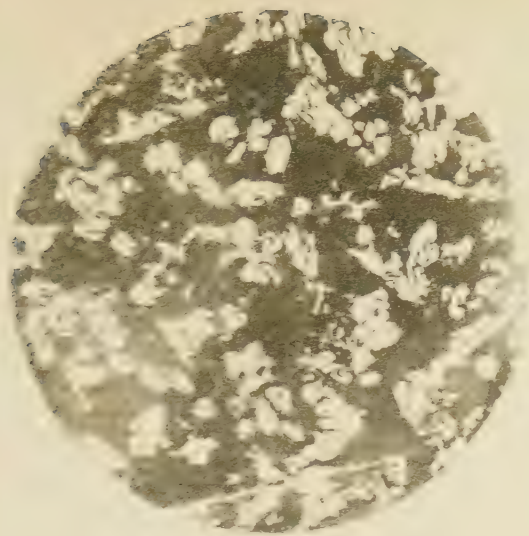
Les proportions employées furent les suivantes :

Carbure de silicium industriel à 96 %	42
Minerai de chrome à 47 %	176
Charbon de bois à 74 %	16
Chaux et magnésie	3
Marne argileuse crue	15
	252

En creuset fermé, chauffé à 1550° dans le four à coke à fondre l'acier précédemment décrit, j'ai obtenu, par coulée dans le sable de fonderie, deux lingots de 6 et 8 kilog, titrant :

Silicium	8,27	7,93
Chrome	45,4	47,20
Fer	37,8	38,8
Carbone	4,04	4,51
	95,51	98,44 %

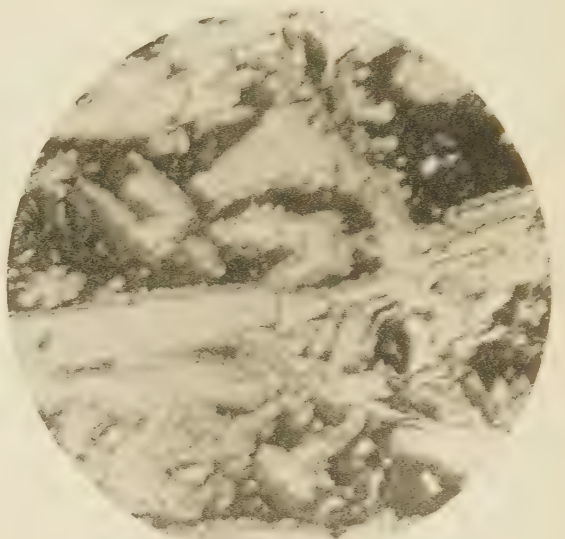
L'examen métallographique après attaque à l'acide fluorhydrique alcoolique montre, pour le plus riche en silicium de ces deux alliages, trois constituants : de longs cristaux de carbure de chrome entourés de dendrites d'un siliciure aux-



Attaque forte

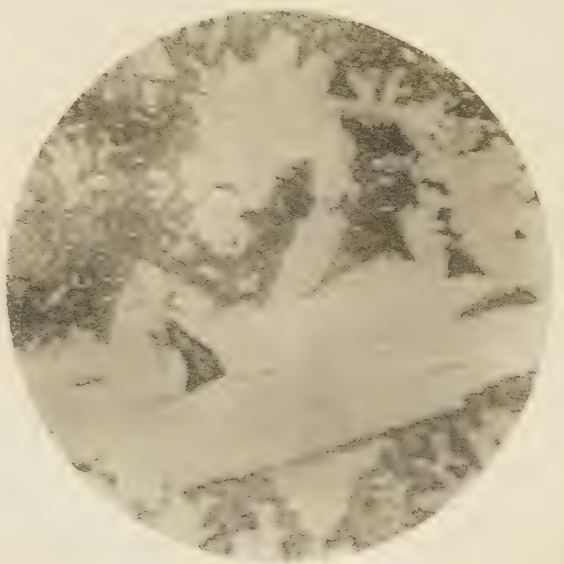


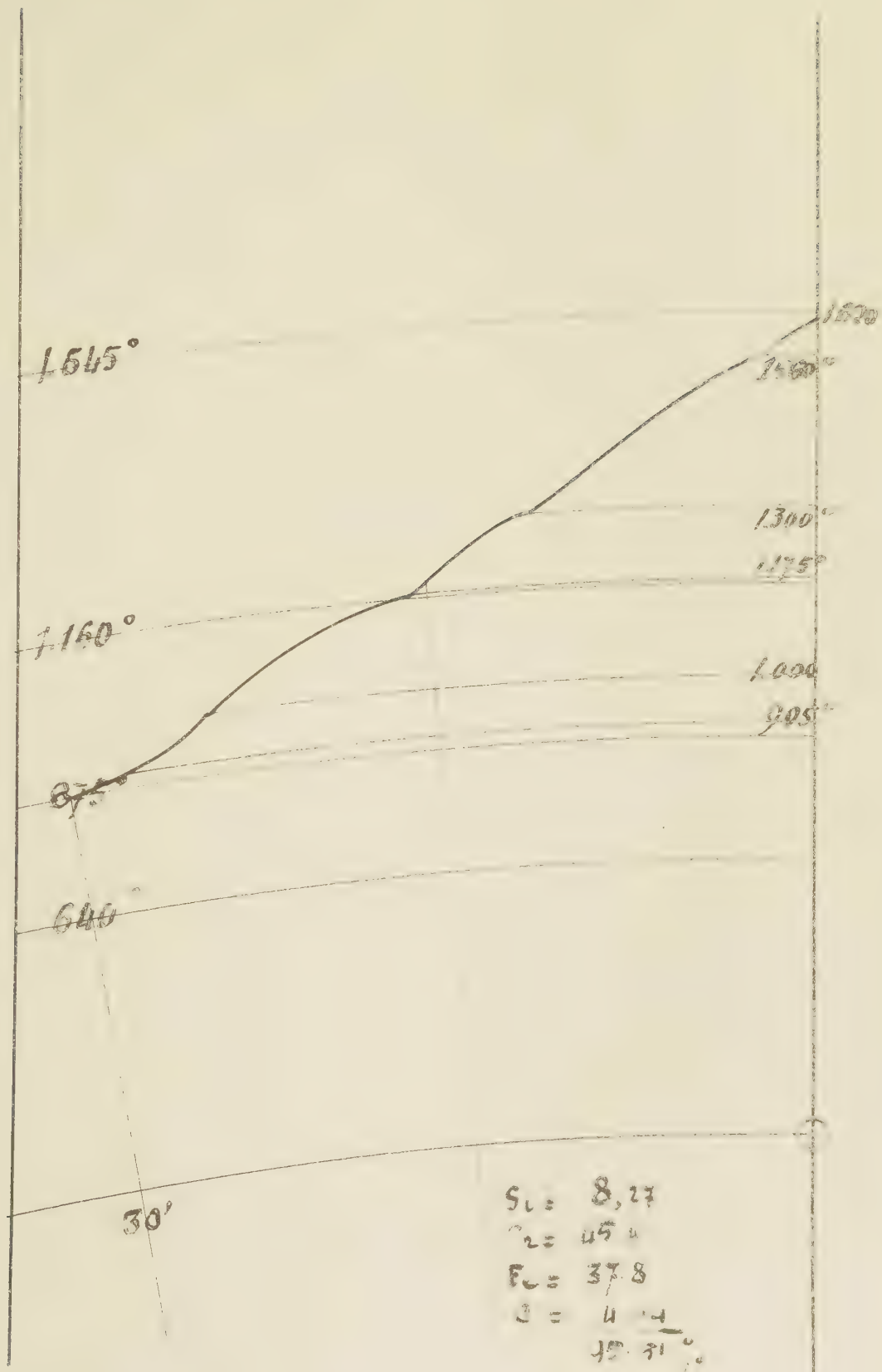
Attaque moyenne



Si	=	8.27
Cr	=	65.4
Fe	=	37.8
C	=	4.04
		95.51 %

Attaque normale





quelles le carbure a servi de support de cristallisation et un eutectique constitué par des cristaux mixtes fer + siliciure de fer. En effet, cet alliage pulvérisé et traité pendant quinze jours par une solution aqueuse d'acide fluorhydrique, abandonne des petits cristaux de carbure de chrome correspondant à C^3Cr^3 et la liqueur d'attaque correspondant aux deux premières heures du contact est très riche en oxyde de fer et par contre ne contient qu'une quantité infime de chrome. Planche X, p. 42 *bis*.

La courbe de refroidissement de cet alliage chauffé à 1620° , température à laquelle il est complètement liquide, indique un premier point de solidification à 1560° ; par contrôle avec la métallographie, cette température est celle de cristallisation commençante du carbure C^3Cr^3 . A 1300° , la courbe de refroidissement présente un très court palier : cette température correspondrait au commencement de solidification de la solution solide « siliciure de chrome-siliciure de fer-fer ». A 1175° , troisième point de solidification du restant de la solution solide, concentrée en siliciure de fer (planche XI, p. 42 *ter*).

Lorsque la proportion de minerai de chrome augmente, pour un même poids de carbure de silicium, la quantité de silicium récupéré diminue évidemment, comme le montre l'analyse suivante de lingots coulés à 1550° dans du sable de fonderie :

Mélange initial		Lingots de 5 à 6 kg.	
Carbure de Si. Inds à 96 % . . .	42	Silicium . . .	3,10 2,20
Minerai de Cr à 47 %	213	Chrome . . .	47,9 47,6
Charbon de bois à 74 %	16	Fer	46,5 47,1
Chaux et magnésie	3	Carbone . . .	2,12 2,84
Marne argileuse crue	15		99,62 99,74 %
	289		

Lorsque ce même mélange, à base de 213 de chromite, fut chauffé dans une sorte de petit four à réverbère, alimenté par des huiles lourdes de pétrole, et dans lequel la température ne dépassa pas 1480° , il se produisit un affinage de l'alliage, dû aux causes suivantes : A la surface du chargement de briquettes du mélange, en contact avec les gaz incandescents, la réaction eut lieu et des « rognons d'alliages », de la grosseur d'un poing d'enfant, se rassemblèrent dans les intervalles formés par les « briquettes » sous-jacentes, car, en dessous de cette région très chaude, existait une masse de « briquettes » seulement au rouge sombre et par suite à température trop basse pour avoir réagi.

Si, pour faire réagir cette masse sous-jacente, on la brasse avec un ringard pour l'amener vers la surface, dans la région la plus chaude, ses oxydes métalliques réagissent sur l'alliage pâteux déjà formé et l'oxydant superficiellement. Cet affinage se trouve de plus complété par la nature oxydante des gaz du four.

L'examen de ces « rognons métalliques » montre qu'ils sont parfaitement fondus à cette température de 1480° et cependant à cette même température, il est impossible de les réunir en un alliage liquide : ils sont en effet tout au plus pâteux.

Or, comme le point de fusion des deux alliages obtenus est compris entre 1520° et 1530° (détermination faite par le pyromètre de Féry), c'est-à-dire 40° à 50° plus haut que la température réalisée dans le four, il s'en suit que la structure homogène de chacun de ces « rognons » établit que la réaction du carbure de silicium sur le minerai de chrome s'est produite dans chaque fragment de briquettes, avec un dégagement d'énergie calorifique au moins égal à la différence de température qui existe entre le point de fusion de l'alliage et la température du four, soit 1520°-1480°, et que ce dégagement d'énergie calorifique a été suffisant pour fondre l'alliage au moment même de sa formation; fusion qu'il n'est plus possible de réaliser, par la suite, dans ce four insuffisamment chaud.

J'ai refondu au creuset, séparément, les « rognons » obtenus dans deux expériences et les ai coulés à 1550° dans du sable de fonderie; leur composition était la suivante :

Silicium	1,97	0,95
Chrome	47,1	45,9
Fer	42,1	46,5
Carbone	4,40	6,67
	95,57	100,02 %

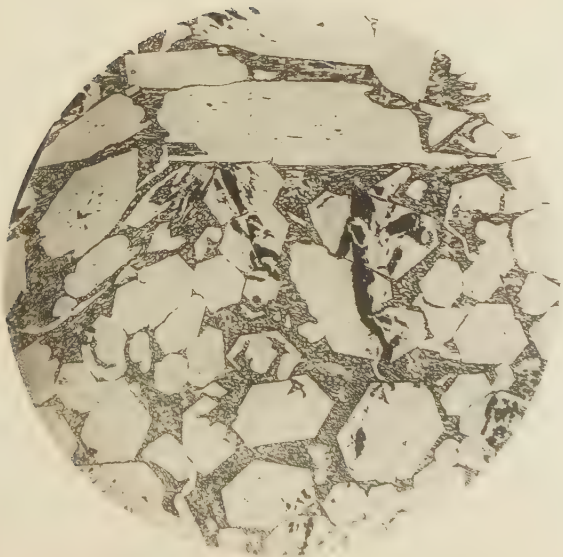
Un traitement d'une durée de 15 jours à l'acide fluorhydrique, étendu et renouvelé, permet d'isoler de ces alliages des petits cristaux prismatiques, pour lesquels l'analyse immédiate indique une formule très voisine de CCr^4 , Fe^3C , en effet :

	Obtenu	Calculé
Silicium	traces	
Chrome	52,2	52,08 Cr^4
Fer	42,2	41,91 Fe^3
Carbone	5,40	5,98 C^3
	99,80	99,97 %

L'examen métallographique des silico-ferro-chrome, après attaque à l'acide fluorhydrique alcoolique, montre, dans l'alliage à 3,10 % de silicium, les cristaux blancs de carbure de chrome, entourés d'un eutectique contenant du siliciure de fer et de chrome, lequel, par une attaque prolongée disparaît complètement en ne laissant subsister que le carbure.

Dans l'alliage à 1,97 % de silicium, l'attaque métallographique révèle des cristaux blancs de carbure double de chrome et de fer entourés d'un eutectique contenant un siliciure lequel disparaît également par une attaque prolongée. Il en est de même pour l'alliage à 0,95 % de silicium (planches XII et XIII, p. 44 *bis* et 44 *ter*).

Les courbes de refroidissement des silico-ferro-chrome à 2,20 et 0,95 % de silicium, décrits précédemment, indiquent que la solidification du carbure double de chrome et de fer s'effectue dans l'un et l'autre cas à 1515°. Pour l'alliage



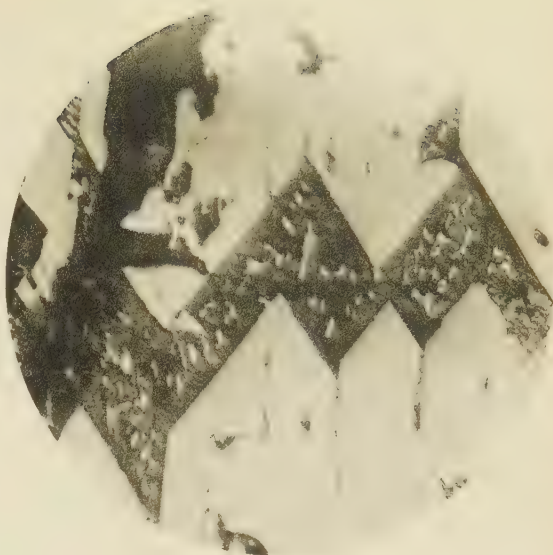
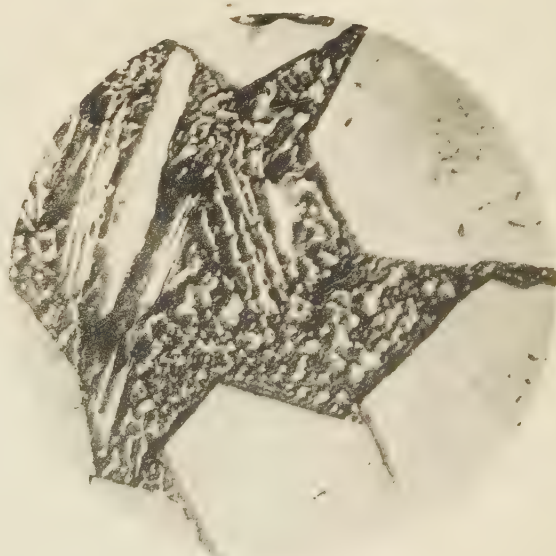
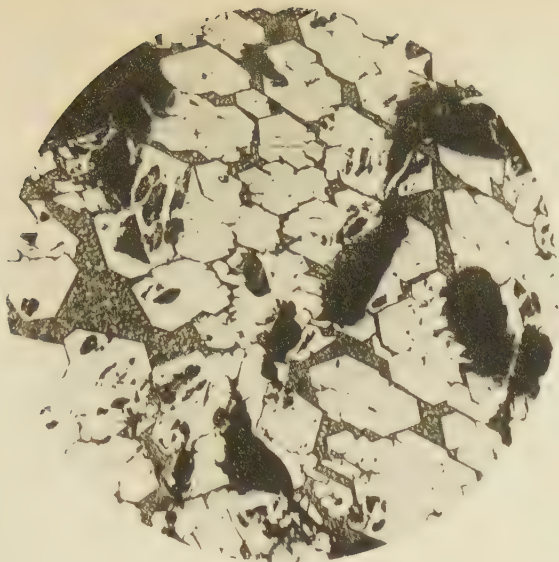
Attaque normale

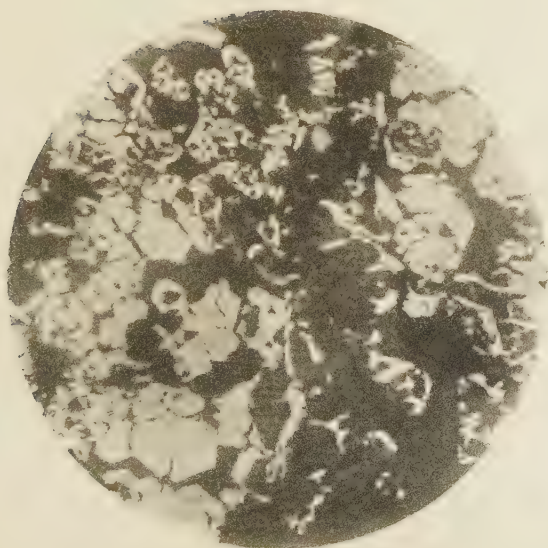
Si	=	3.10
Cr	=	47.9
Fe	=	46.5
C	=	2.42
		99.62 %



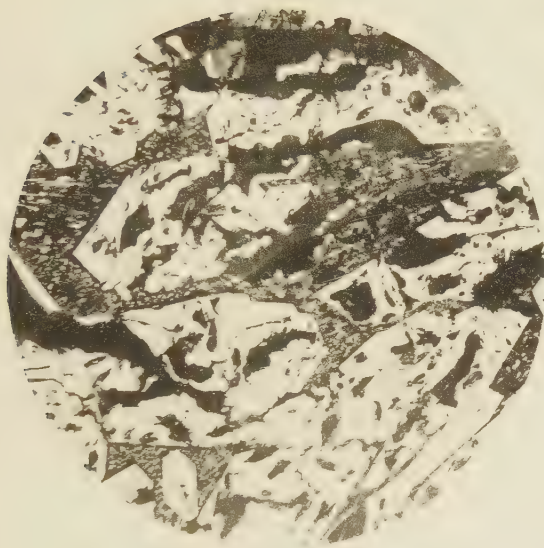
Attaque forte

Si = 1.97 Cr = 47.1 Fe = 42.1 C = 4.40 || 99.57 %
Attaque normale

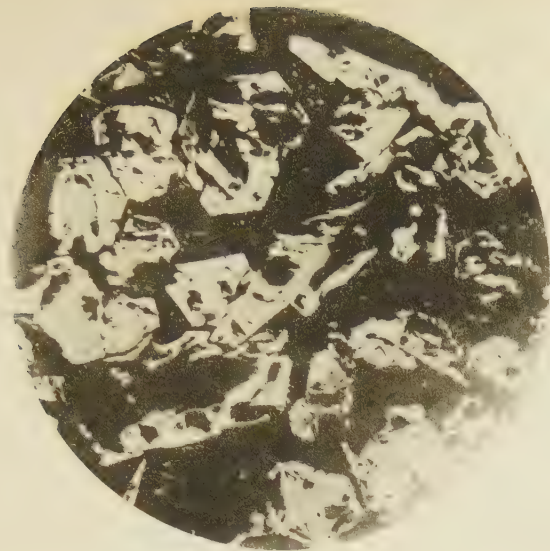




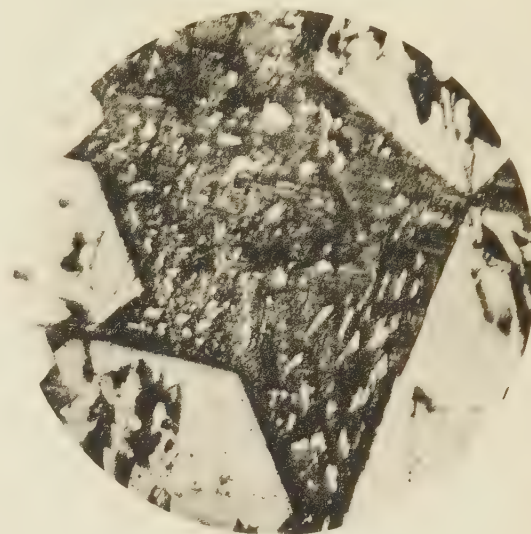
Si = 1.97 Cr = 47.1 Fe = 42.1 C 4.40 || 99.57 %
Attaque forte



Attaque normale



Si = 0.95
Cr = 45.9
Fe = 46.5
C = 6.67
100.02 %



Attaque forte

à 2,20 % la température de solidification de l'eutectique commence à 1245° et est terminée à 1132°, tandis que pour l'alliage à 0,95 % de silicium la température de solidification commençante de l'eutectique est à 1190° et la température de fin de solidification, à 905° (planche XIV, p. 46^{bis}).

Au sujet du carbure double de chrome et de fer $\text{CCr}^4\text{Fe}^3\text{C}$, il n'a pas été possible, au moyen d'une attaque prolongée à l'acide fluorhydrique alcoolique, d'arriver à faire apparaître le carbure de fer contenu dans les cristaux de carbure double, bien que cette méthode à l'acide fluorhydrique m'ait permis, comme on le verra plus loin, de colorer la cémentite et de la distinguer du carbure de chrome contenu dans les aciers chromés riches en carbone.

Me basant sur les résultats obtenus au creuset, avec le mélange de carbure de silicium et de minerai de chrome, qui avait produit des silico-ferro-chrome à 8,27 % de silicium, j'ai pensé à faire passer dans un bain d'acier mi-doux, une certaine quantité de chrome et de silicium; cela, non pas en y ajoutant l'alliage préparé séparément mais plus simplement, en plaçant à la surface du bain d'acier quelques briquettes du mélange cru, de manière à créer au contact du métal fondu l'alliage à y incorporer.

Pour cela, j'ai mis dans un creuset 20 kg. d'acier à essieux contenant 0,350 de carbone environ; quand le métal commença à se ramollir, j'ai ajouté 2,400 kg. environ de briquettes du mélange chromeux, puis j'ai continué à chauffer jusqu'à fusion complète et disparition des briquettes. Après coulée, j'ai recueilli deux lingots de 10 kg. chacun environ, dont l'analyse était la suivante :

Silicium	0,56
Chrome	3,12
Fer	92,4
Carbone	2,66
	98,74 %

La forte teneur en carbone de cet alliage provient vraisemblablement de deux morceaux de coke de métallurgie tombés accidentellement dans le creuset au rouge blanc, lors du chargement des briquettes et dont la présence n'a été constatée qu'au moment de la coulée.

Pour doubler la proportion de chrome, j'ai recommencé la même expérience en chargeant d'abord le creuset avec 5,500 kg. du mélange chromeux et en plaçant par-dessus 20 kg. de l'acier mi-doux employé précédemment. Après coulée la composition de l'alliage était de :

Silicium	2,38
Chrome	7,40
Fer	89,5
Carbone	1,62
	100,90 %

Les deux alliages obtenus dans ces deux expériences sont d'une extrême dureté et assez cassants.

L'examen métallographique du premier à 0,56 de silicium montre, après attaque légère à l'acide fluorhydrique, du graphite libre, de la perlite gris foncé et des parties blanches constituées par des aiguilles de cémentite, un eutectique à base de cémentite et du carbure de chrome. Par cette attaque normale, la distinction entre le carbure de chrome et la cémentite n'est possible qu'en se basant sur les formes cristallines et seulement dans certaines conditions d'isolement du carbure de chrome. En prolongeant l'attaque par l'acide fluorhydrique alcoolique pendant plusieurs heures, j'ai pu colorer en gris foncé la cémentite et laisser complètement inattaqué le carbure de chrome qui apparaît en cristaux blancs.

Par une attaque du second alliage à 2,38 0/0 de silicium, faite dans les mêmes conditions que la précédente, la surface polie montre une proportion plus considérable de perlite, une diminution de la quantité de cémentite et une augmentation du carbure de chrome (planche XV, p. 46^{ter}).

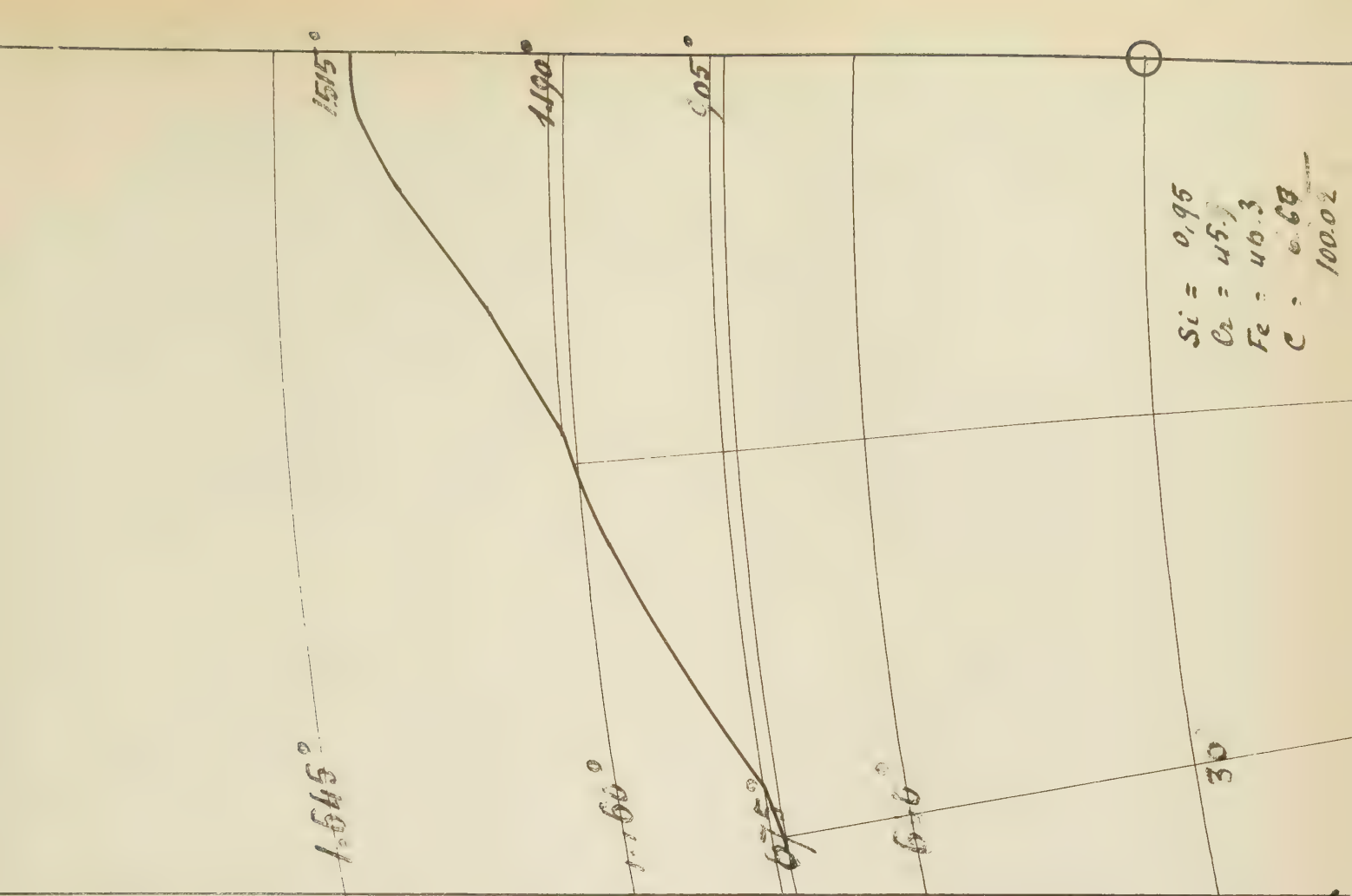
(1) Ditte, *Introduction à l'étude des métaux*, p. 302, 1902. — (2) Moissan, *Traité de Chimie min.* (4), II, p. 602, 1905. — (3) Id., *Traité de Chimie minér.*, (4), II, p. 600, 1905. — (4) Id., *Traité de Chimie minér.* (4), II, p. 596, 1905. — (5) Id., *Le four électrique*, p. 216, 1897. — (6) Matignon, *Électrometallurgie des fers, fontes, aciers*, p. 8, 1906. — (7) Moissan, *Traité de Chimie minér.* (4), II, p. 599, 1905. — (8) Zettel, *C. R.*, CXXVI, p. 833, 1898. — (9) Lebeau et Figueras, *Bull. Soc. Chim.* (3), XXIX, p. 799, 1903. — (10) Moissan, *Le Four électrique*, p. 345, 1897. — (11) Id., *C. R.* CXXI, p. 621, 1895; *Le Four électrique*, p. 212 et 348, 1897. — (12) Matignon, *Cours au Collège de France*, 1899-1900, 1902-1903; *C. R.*, CXLI, p. 190, 1905. — (13) Vigouroux, *C. R.*, CXLIV, p. 83, 1907. — (14) De Chalmot, *American Chemical Journ.*, XIX, p. 69, 1897. — (15) Vigouroux, *C. R.*, CXLI, p. 951, 1905. — (16) Mauchot et Kieser, *Ann. Chem. Phys. Pogg.*, CCCXXXVII, p. 353, 1904. — (17) Id., *Ann. Chem. Phys. Pogg.*, CCCXLII, p. 356, 1905. — (18) L. Gages, *Alliages métalliques*, p. 25. — (19) Matignon, *Électrometallurgie des fers, fontes, aciers*, p. 71, 1906; Escard, *Revue Électrique*, (7) LXXVII, p. 154, 1907.

Action du carbure de silicium sur l'oxyde de cobalt.

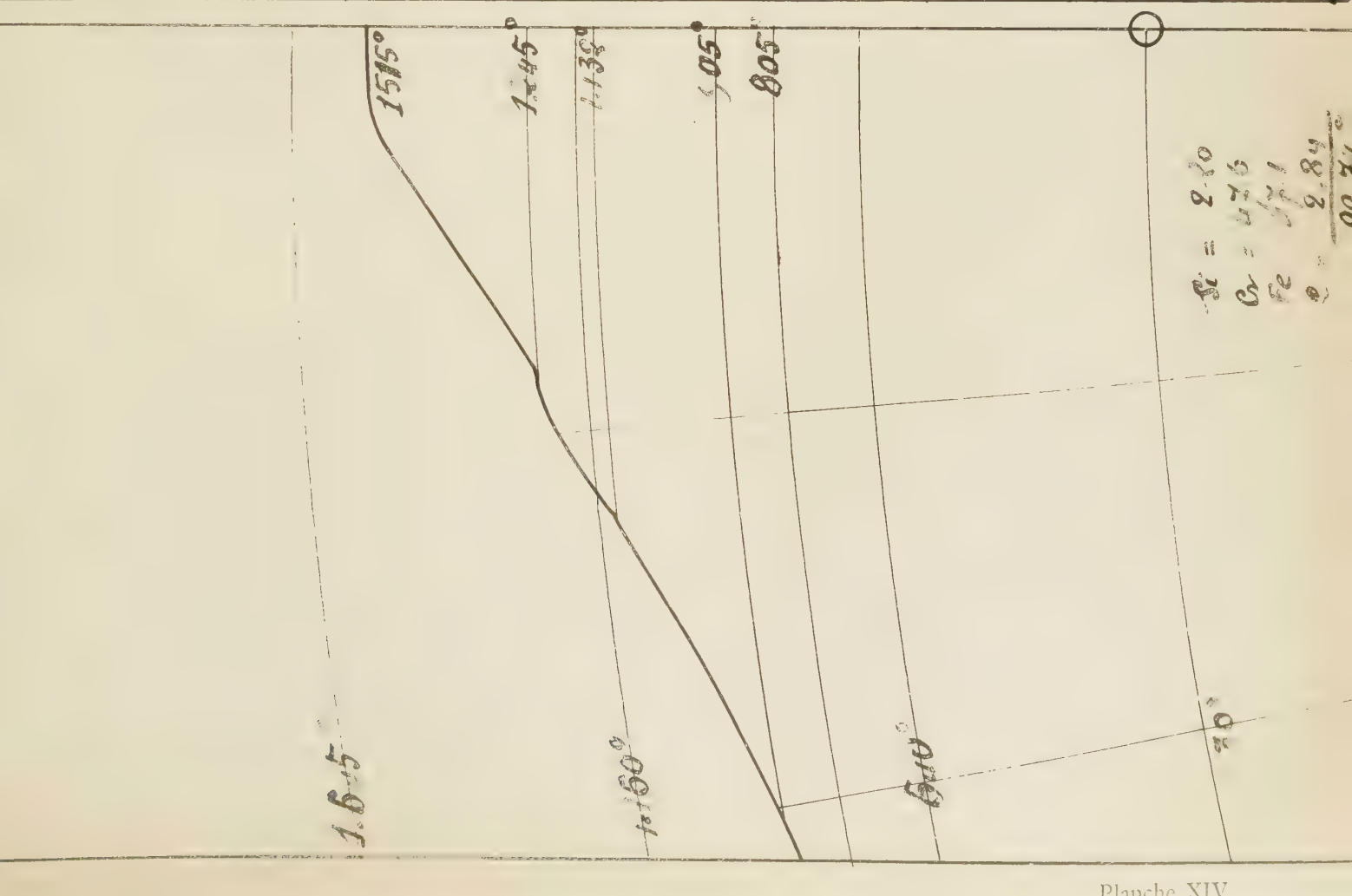
Historique des siliciures de cobalt. — Du cobalt mélangé avec du silicium et chauffé à blanc produit une masse frittée, mais nullement fondue (1). Le silicium se combine directement au cobalt (2) et donne plusieurs siliciures bien cristallisés.

Si Co^{*}. — Ce siliciure se prépare, en chauffant, à la température d'un four à réverbère, une nacelle qui contient un mélange des deux corps, et qui est placée dans un tube de porcelaine parcouru par un courant d'hydrogène. Le lingot obtenu est dur et d'autant plus difficile à briser qu'il contient moins de siliciure; la cassure en est cristalline. Un autre procédé de préparation consiste à chauffer au four électrique, avec un courant de 350 ampères sous 50 volts, un mélange de silicium et de cobalt, on coupe le courant quand l'excès de métal ayant disparu, par volatilisation, le siliciure lui-même commence à distiller. Le culot obtenu est blanc grisâtre, très dur et très cassant. Les culots préparés par ces deux procédés sont traités par l'acide nitrique très étendu, puis par l'acide fluorhydrique dilué, pour éliminer la silice qui résulte d'une légère oxydation du siliciure par l'acide nitrique (4). Matignon a préparé Si Co^{*} en réduisant au four Perrot par l'aluminium un mélange de silice et d'oxyde de cobalt (3).

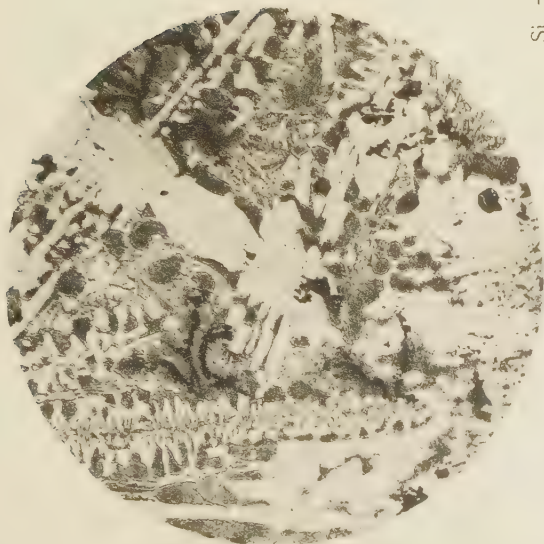
Le siliciure Si Co^{*} cristallise en prismes gris d'acier, d'une densité égale à 7,1 à



$Si = 0.95$
 $Cr = 45.7$
 $Fe = 46.3$
 $C = 6.68$
 100.02



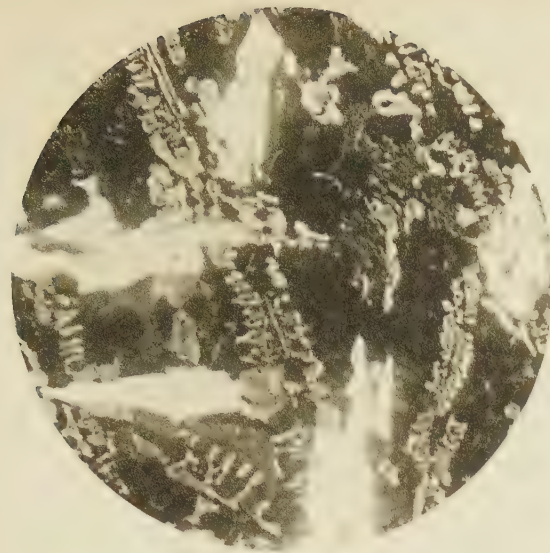
$Si = 2.10$
 $Cr = 47.6$
 $Fe = 47.1$
 $C = 2.84$
 100.51



Attaque normale

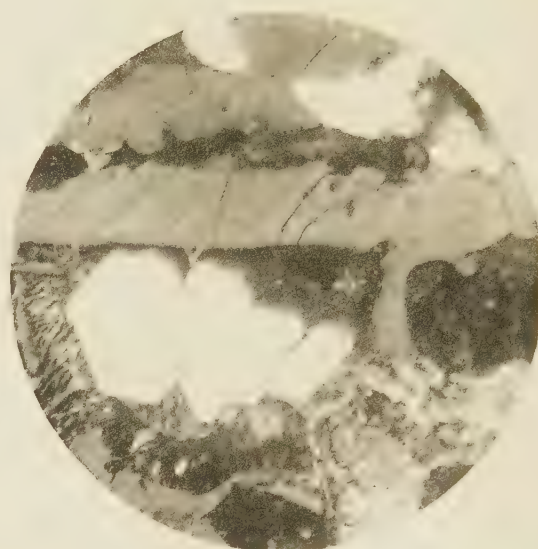
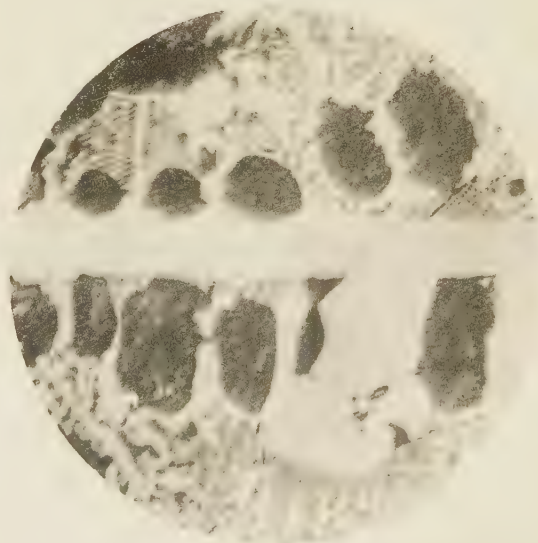


Attaque forte



Si = 2.38 Cr = 7.40 Fe = 89.5 C = 1.62 || 100.90 %

Si	=	0.56
Cr	=	3.42
Fe	=	92.4
C	=	2.66
		98.74 %



17°, qui sont plus fusibles que le silicium et que le cobalt ; ils résistent aux plus fortes températures sans se décomposer. Le fluor attaque le siliciure Si Co^* avec incandescence à la température ordinaire, le chlore et le brome seulement au rouge, l'iode agit encore plus difficilement. Au rouge, l'acide fluorhydrique attaque ce siliciure, l'acide chlorhydrique réagit plus lentement, dans les mêmes conditions, et donne des vapeurs siliciées ; les acides bromhydrique et iodhydrique produisent un effet analogue. La vapeur d'eau, au rouge, se comporte comme un oxydant ; l'acide fluorhydrique, dissous à des concentrations différentes, attaque ce siliciure à chaud, les autres acides agissent plus difficilement. L'eau régale l'attaque enfin complètement, surtout lorsqu'il est bien pulvérisé. Les alcalis en solution sont sans effet, mais les carbonates alcalins, en fusion ignée, décomposent Si Co^* au rouge. Le mélange de carbonate et de nitrate potassique agit encore plus énergiquement et à température plus basse (4).

Si Co . — Lebeau a préparé le second siliciure de cobalt, en chauffant au four électrique, avec un courant de 950 ampères sous 50 volts, un mélange de siliciure de cuivre et de cobalt. Il a obtenu ainsi un culot fondu peu cassant. Cette réaction peut s'effectuer également au four à vent, dans un creuset, mais elle est plus longue et plus difficile à réaliser, car il se forme, au travers des parois du creuset incandescent, des produits dérivés du silicium, tels que les azotures, et les oxycarbures qui viennent entraver la réaction. Le siliciure Si Co cristallise en prismes très brillants d'une densité égale à 6,30 à 20°, peu durs, puisqu'ils rayent difficilement le verre et fusibles à 1.300° dans un courant d'hydrogène. Ce siliciure peut se dissocier, à haute température, en $\text{Si Co}^* + \text{Si}$; cette dissociation est notamment facile en présence d'argent fondu (5). Le fluor réagit avec incandescence sur Si Co , après un léger chauffage, et le chlore l'attaque seulement au rouge sombre ; à 1200°, l'oxygène réagit lentement. L'acide fluorhydrique et chlorhydrique gazeux l'attaquent au rouge ainsi que la vapeur d'eau qui n'agit que lentement et superficiellement. Ce siliciure est inattaqué par l'acide nitrique et par l'acide sulfurique concentrés ou étendus, par contre il est lentement soluble dans l'eau régale et plus rapidement dans l'acide chlorhydrique. Les lessives alcalines sont sans action, mais les hydrates de soude et de potasse en fusion l'attaquent rapidement ; le nitrate de potasse reste sans action tant qu'il n'est pas dissocié par la chaleur. Enfin, le carbonate de potasse fondu le décompose lentement (6).

$\text{Si}^* \text{Co}$. — Le dernier des siliciures de cobalt prend naissance quand on chauffe du cobalt avec excès de silicium fondu, ou quand on soumet dans un four électrique, à l'action calorifique d'un arc de 900 ampères sous 45 à 50 volts, un mélange de cobalt et de siliciure de cuivre, riche en silicium libre. Les culots obtenus se brisent facilement, leur cassure est gris-bleu foncé, ils sont traités par des lavages alternés à l'acide nitrique et à la lessive de soude, puis par de l'acide chlorhydrique pour éliminer le siliciure de cobalt Si Co , qui prend aussi naissance ; par ce moyen, le siliciure $\text{Si}^* \text{Co}$ est à peu près inattaqué ; il renferme parfois comme impureté un peu de siliciure de carbone. Ce siliciure est constitué par de petits cristaux de couleur foncée, à reflets bleus, le plus souvent octaédriques, dont la densité est de 5,3 à 0°. Le fluor ne l'attaque pas à froid, mais seulement après un léger chauffage, alors il se produit une incandescence ; le chlore réagit à 300°, le brome et l'iode à température plus haute, mais sans incandescence visible. Dans l'oxygène pur, à 1200°, le siliciure n'est altéré que superficiellement, il est inattaqué par l'acide sulfurique, par l'acide nitrique, étendus ou concentrés ; l'acide chlorhydrique réagit lentement, à température d'ébullition, tandis que l'acide fluorhydrique, au contraire, donne une dissolution complète.

Enfin, les alcalis en solution étendus sont sans action, mais lorsqu'ils sont fondus, l'attaque est très vive : en résumé, il y a une très grande analogie entre Si^2Fe et Si^2Co , vis-à-vis des différents réactifs énumérés (7).

Récemment, Kurt Lewkonja, par l'analyse thermique, a établi l'existence de cinq combinaisons définies du cobalt et du silicium, dont trois fondent sans décomposition, savoir : SiCo^2 , SiCo , Si^3Co , tandis que l'une des deux autres, Si^4Co se forme par réaction de SiCo sur le liquide à 49 % de silicium (cette réaction n'est d'ailleurs jamais complète) et que l'autre Si^4Co^3 prend naissance dans les alliages complètement solides contenant de 19,4 à 32,5 % de silicium. La température à laquelle se forme Si^2Co^3 s'élève avec la teneur en silicium lorsqu'il y a en présence un excès de SiCo^2 ; elle reste au contraire constante lorsqu'il y a en présence un excès de SiCo . Au point de vue magnétique, seuls les alliages de 0 à 19,5 % de silicium sont magnétiques : ce sont ceux qui renferment des solutions solides riches en cobalt. L'intensité magnétique, en effet, après avoir été maxima pour 1,5 % de silicium, diminue et s'annule pour 18 % de silicium environ (8).

Comme alliage complexe de siliciure de cobalt, on peut mentionner celui qui se forme lorsque l'on fond du cobalt réduit en présence de silicium et d'arsenic; c'est une masse grise, cassante, dont l'analyse ne répond d'ailleurs que de très loin à la formule qui lui a été attribuée : CoSi^3As (9).

ACTION DU CARBURE DE SILICIUM SUR L'OXYDE DE COBALT. — Les recherches effectuées ont eu pour but de reproduire seulement le siliciure SiCo . Le mélange à faire réagir était composé de :

Carbure de silicium à 99,2 %.	40,7
Oxyde de cobalt sans nickel	75,0
Chaux et magnésie	1
	116,7

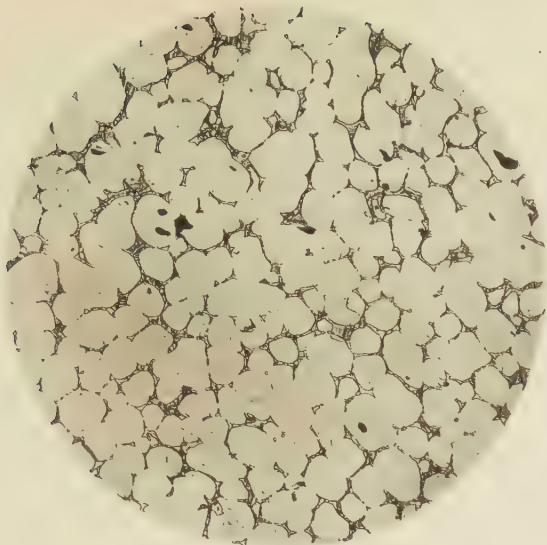
Dans chacune des trois expériences faites, le mélange fut chauffé jusqu'à 1540°. A 1360° les trois réactions commencèrent avec apparition d'un fort dégagement d'oxyde de carbone. Après refroidissement, les culots obtenus étaient bien formés, cristallisés, couleur gris d'acier et avaient la composition suivante :

				Calcul théorique
Silicium	27,88	29,52	30,35	32,4
Cobalt	70,6	69,3	68,1	67,5
Fer	0,3	0,4	0,3	»
Carbone	0,23	0,30	0,48	»
	99,01	99,62	99,23	99,9 %

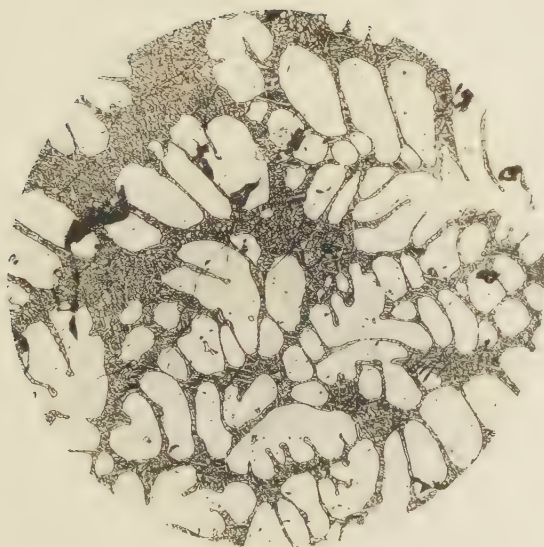
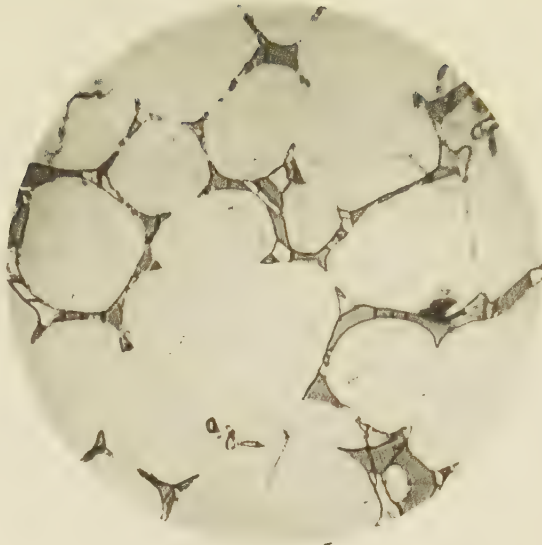
La réaction correspond donc presque entièrement à l'équation :



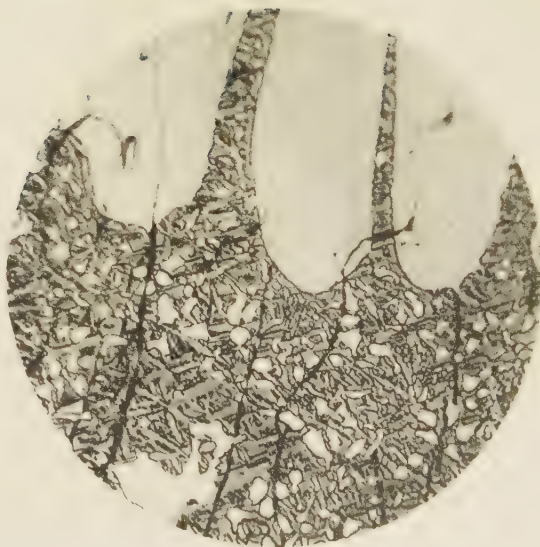
L'examen métallographique du siliciure de cobalt à 27,88 % montre, après attaque à l'eau régale diluée dans le perchlorure de fer, de grandes plages du



Si	=	30.35
Co	=	68.4
Fe	=	0.3
C	=	0.48
		99.23 %



Si	=	27.88
Co	=	70.6
Fe	=	0.3
C	=	0.23
		99.01 %



siliciure Si Co entourées d'un eutectique constitué par Si Co et Si Co³, dans lequel on distingue de petits cristaux plus brillants qui semblent s'être formés, après solidification et pendant le refroidissement, par réaction entre Si Co et Si Co³ et constituer le siliciure Si³ Co³ (planche XVI, p. 48 *bis*).

Dans la micrographie du siliciure de cobalt à 30,35 % de silicium, qui est le plus proche du composé défini Si Co, on distingue, dans les joints des cristaux, le siliciure Si Co³ en gris foncé dans lequel il se forme également des petits cristaux brillants de Si³ Co³.

(1) Winkler, *Journ. für Prakt. Chemie*, XCI, p. 204; 1864. — (2) Ditte, *Introduction à l'Étude des métaux*, p. 302, 1902. — (3) Matignon, *Cours au Collège de France*, 1899-1900, 1902-1903; *C. R.*, CXLI, p. 490, 1905. — (4) Vigouroux, *Ann. Chim. Phys.* (7), XII, p. 475, 1897; *C. R.*, CXXI, p. 686, 1895; *C. R.*, CXLII, p. 435, 1906. — (5) Lebeau, *C. R.*, CXXXV, p. 475, 1901. — (6) Id., *C. R.*, CXXXII, p. 556, 1901. — (7) Id., *C. R.*, CXXXV, p. 475, 1901. — (8) Lewkonja, *Zeit. für an. Chem.* (Travaux du Lab. Tammann), LVIX, p. 327, 338, 1908; Portevin, *Revue de Métallurgie*, IX, p. 954, 1909. — (9) Winkler, *Journ. für Prakt. Chemie*, XCI, p. 208, 1864.

Action du carbure de silicium sur l'oxyde de cuivre.

Historique des siliciures de cuivre. — L'union directe du cuivre et du silicium s'effectue facilement (1), pour donner des siliciures parfaitement cristallisés (2). Berzélius avait constaté cette propriété (3) et il avait préparé un alliage de cuivre et de silicium, impur, en réduisant au rouge blanc, par le charbon, un mélange de silice et de cuivre (4). La connaissance du nombre et de la composition des siliciures de cuivre était restée ignorée jusqu'aux travaux récents de Lebeau et de Vigouroux.

Les siliciures qui semblent exister à l'heure actuelle sont : Si Cu², Si Cu⁴, Si Cu³, Si⁴ Cu¹⁹. Ces deux derniers seraient les seuls qui existent en réalité d'après les résultats de l'analyse thermique. De plus, Si³ Cu³ aurait été isolé par de Chalmot (5).

Si Cu² a été préparé par Vigouroux, en chauffant, au four électrique, un mélange de cuivre et de silicium, ou en réduisant, dans les mêmes conditions, de la silice par du carbone, en présence de cuivre (6). Matignon l'a préparé également en réduisant au four Perrot, par de l'aluminium, un mélange de silice et d'oxyde de cuivre (7).

Le siliciure de cuivre Si Cu² se présente sous l'aspect gris d'acier, dur, de densité égale à 6,9 à 18°. Il est fortement attaqué par le chlore, le brome, l'iode et surtout par le fluor, qui réagit à froid. L'acide chlorhydrique gazeux fournit, au rouge, du silicichloroforme SiHCl³, et du chlorure cuivreux. La vapeur d'eau est réduite au rouge par ce siliciure qui est attaqué par les alcalis et par les carbonates alcalins en fusion. Ce siliciure possède enfin la propriété intéressante de dissoudre du silicium en excès et de le laisser cristalliser par refroidissement (6). Aussi, ce siliciure a-t-il été utilisé par Lebeau, comme matière première, pour la préparation au four électrique, de divers siliciures métalliques. Cette méthode de déplacement du cuivre par un métal plus siliciurable, et de cristallisation du nouveau siliciure formé dans le siliciure de cuivre en excès, lui a donné des résultats féconds et intéressants dans ses recherches sur les siliciures (8).

Ce composé Si Cu² correspondrait, en réalité, d'après les résultats de l'analyse thermique, obtenus par Rudolfi au laboratoire Tammann, à l'eutectique Si + Cu³ Si (9).

Si Cu^3 . — Deville et Caron ont préparé, en réduisant le fluorure double de silicium et de potassium par le sodium, en présence de cuivre, un alliage contenant 12 % de silicium, peu éloigné de la formule Si Cu^3 . C'est un corps blanc, très cassant, plus fusible que l'argent. Incorporé dans du cuivre, cet alliage a permis d'obtenir d'autres alliages couleur de bronze, plus durs mais aussi plus ductiles que le bronze (10).

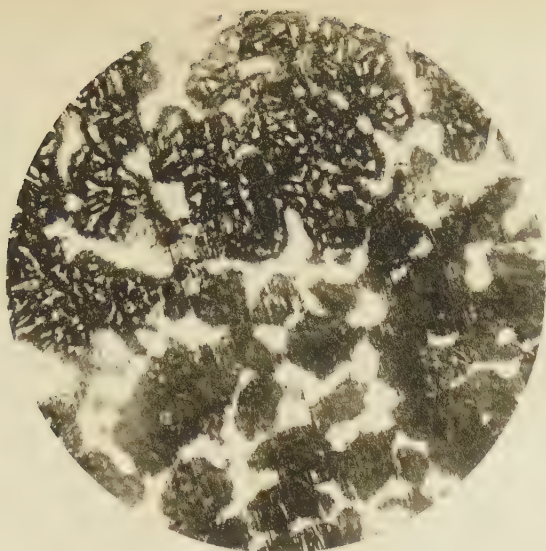
Si Cu^4 . — Dès 1901, Vigouroux avait reconnu qu'en traitant par du silicium en excès, un cuprosilicium industriel, contenant moins de 5 % de silicium, il obtenait une combinaison de silicium et de cuivre contenant 10 % de silicium environ. C'était, d'après lui, la quantité de silicium maxima qui était susceptible de se combiner et de rester combinée au cuivre dans les conditions de son expérience (11). Lebeau, de son côté, reconnut au cours de ses recherches sur un cuprosilicium à 50 %, préparé au four électrique, que ce corps contenait du siliciure de cuivre et du silicium libre, répartis inégalement dans la masse, le siliciure de cuivre enrobant le silicium libre. Après élimination de ce dernier par un traitement à la soude diluée pour isoler la combinaison « silicium-cuivre », il conclut de l'examen de celle-ci que la limite de combinaison du cuivre et du silicium n'atteignait pas Si Cu^3 , mais se trouvait voisine de Si Cu^4 (12). Reprenant de nouvelles recherches qui vinrent confirmer ses premiers travaux, Vigouroux chauffa dans une nacelle de porcelaine, placée dans un tube de même matière, parcouru par un courant d'hydrogène, différents mélanges de cuivre pur, préparé par voie électrolytique, et de silicium débarrassé du fer et de l'aluminium au moyen de traitement à l'eau régale et à l'acide fluorhydrique concentré. Après fusion de ces différents alliages, les culots métalliques obtenus furent débarrassés du silicium en excès par un traitement à la lessive de soude chaude à 5 %, puis à l'acide fluorhydrique étendu, ils abandonnèrent alors un composé répondant à la formule Si Cu^4 , contenant une proportion de silicium voisine effectivement de 10 % (13).

Lebeau, poursuivant ses recherches, reconnut, en solidifiant brusquement, par immersion dans de l'eau froide, un mélange de parties égales de cuivre et de silicium fondu au four électrique que le culot obtenu présentait une surface irrégulière, offrant des cassures laissant voir des géodes tapissées de silicium cristallisé, et, qu'au contraire, le même mélange refroidi lentement donnait un produit plus compact à surface supérieure unie. Néanmoins, la matière n'est pas plus homogène dans un cas que dans l'autre, car l'analyse prouva que l'échantillon refroidi brusquement contenait une quantité de silicium combiné supérieure à celle que renferme le même mélange refroidi lentement.

L'examen des surfaces polies de cuprosiliciums contenant de 1 à 20 % de silicium déce la présence de silicium libre à partir de 10 % de silicium total. La limite de siliciuration du cuivre paraît donc être Si Cu^4 , mais elle ne peut être établie qu'en tenant compte de l'existence de la variété d'un silicium soluble dans l'acide fluorhydrique. L'existence de Si Cu^4 se trouve d'ailleurs confirmée par l'examen de la courbe de fusibilité des cuprosiliciums de plus en plus riches en silicium, de 0 à 30 % (14).

Toutefois, ce composé Si Cu^4 , d'après les travaux de l'analyse thermique de Rudolfi ne serait qu'un eutectique Si Cu^3 + cristal mixte à 8,3 % de Si (9).

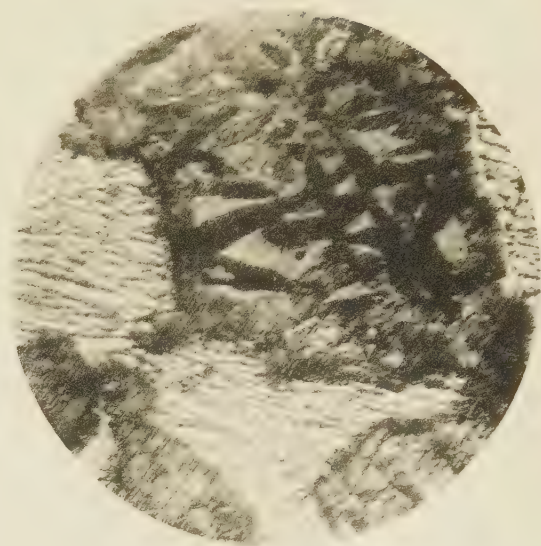
En présence de plomb, de bismuth et d'antimoine, du silicium en excès, réagit sur le cuivre seul en donnant un siliciure. La répartition de ce siliciure dans chacun de ces trois métaux, n'est pas uniforme : il surnage, en effet, en majeure partie, soit le plomb, soit le bismuth, mais il semble également réparti au sein de l'antimoine. Les analyses établissent de plus que la limite de siliciuration est très voisine de 10 %, ce qui correspond encore à la formule Si Cu^4 (15). Ce siliciure Si Cu^4 possède l'éclat



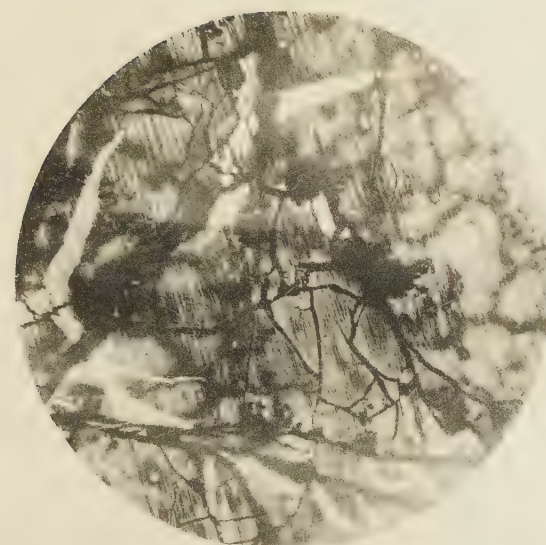
Deux
Solutions solides
différentes



Si	=	40.56
Cu	=	88.6
Fe	=	0.2
C	=	0.04
		99.40 %



Si	=	12.26
Cu	=	87.0
Fe	=	0.2
C	=	0.05
		99.51 %



métallique, c'est un corps dur, cassant, blanc d'argent, de densité égale à 7,48, facilement attaqué par le chlore avant le rouge, par l'acide nitrique, même étendu à 1 % et par l'eau régale fluorhydrique, enfin par les solutions alcalines chaudes (13). Ce siliciure Si Cu^4 réagit sur le siliciure de platine Si Pt , en donnant un siliciure double $\text{Si Cu}^2 \text{Pt}$; le platine se trouve donc déplacé, par le cuivre, de sa combinaison avec le silicium (16). Lorsque du tétrachlorure de silicium, Si Cl_4 , passe sur du cuivre chauffé à 1200° environ, il y a siliciuration et formation d'une solution saturée de silicium dans le métal, la limite de cette siliciuration est égale à 2,7 % et correspond au rapport : $\text{Cu Si} = 16$ (17).

Enfin il existerait, à partir de 710°, une combinaison $\text{Si}^4 \text{Cu}^6$, signalée par l'intensité maxima de points critiques, correspondant à des phénomènes thermiques qui résultent des réactions prenant naissance dans les conglomerats cristallins solides (9).

Au point de vue industriel, les cuprosiliciums sont préparés au four électrique, en réduisant la silice par le charbon en présence de cuivre.

Quelles sont donc les propriétés de ces cuprosiliciums industriels ?

Tant que la teneur en silicium est inférieure à 10 %, il existerait un alliage de Si Cu^4 et de cuivre, contenant de moins en moins de cuivre au fur et à mesure de l'augmentation du silicium. Au delà de cette proportion, le silicium libre commence à faire son apparition et modifie de plus en plus les propriétés de l'alliage qui serait constitué dès lors par du siliciure de cuivre Si Cu^4 et du silicium en proportions plus ou moins grandes.

D'une manière générale, des mélanges de cuivre et de silicium, à proportions variables (du moins tant que la teneur en silicium ne dépasse pas 15 à 20 %), donnent des masses liquides, homogènes, qui ne subissent ni liquation, ni rochage (18).

Un cuprosilicium à 5 % au maximum, conserve son éclat métallique très net; c'est un alliage couleur bronze clair, dont la cassure est blanchâtre, mais qui se ternit rapidement à l'air en devenant jaune laiton. La matière est plastique, elle se laisse facilement aplatir sous le marteau, étirer en fils, dont la ténacité est au moins égale à celle du fer, travailler très facilement sans graisser les outils, et sa température de fusion correspond à peu près à celle des anciens bronzes à canons (19). Jusqu'à 5 % de silicium la dureté est sensiblement constante, elle croît fortement de 5 à 10 % (9). Pour des alliages contenant jusqu'à 7 % de silicium, la micrographie indique l'existence d'une solution solide cuivre-silicium. Parfois, dans les cuprosiliciums renfermant de 7 à 10 % de silicium, on distingue, par la micrographie, la présence de deux solutions qu'on ne peut faire disparaître par la trempe (20). Un cuprosilicium à 10 % possède une cassure gris clair, qui s'altère plus lentement en devenant rougeâtre, la dureté augmente pendant que la plasticité diminue. Celui à 12 % est blanc comme le bismuth, dur et cassant et plus fusible que l'argent. Celui à 15 % possède une cassure gris d'acier, qui se ternit encore à l'air. A partir de 20 %, la masse du cuprosilicium, qui est dure et très fragile, devient hétérogène; la cassure présente des facettes brillantes, à reflets violacés, qui contrastent avec l'aspect blanchâtre du reste de l'alliage. Ces lamelles s'accroissent en nombre et les culots deviennent de plus en plus fragiles à mesure que la quantité de silicium augmente (19). La micrographie montre une combinaison qui apparaît en cristaux très durs, légèrement bleutés, et qui augmente avec la teneur en silicium (20). Sous l'action de l'air sec ou humide les alliages de 6 à 25 % de silicium, surtout ceux qui sont riches en Si Cu^3 , se colorent rapidement; au bout de quelques jours, ils sont entièrement rouge brun (9). Enfin le cuprosilicium à 50 % est aussi dur que l'acier mais très fragile et très sen-

sible aux chocs (21). La dureté des siliciures-cuivre décroît lentement de 10 à 60 %, pour devenir très peu inférieure à celle du silicium pur. Les alliages de silicium et de cuivre, contenant de 8 à 100 % de silicium peuvent être facilement pulvérisés. La dureté des alliages trempés ne diffère pas sensiblement de celle des alliages lentement refroidis (9).

Les types de cuprosiliciums les plus employés renferment 10, 15, 30, 35 et même 50 % de silicium, ce dernier alliage est fabriqué dans une usine du Tyrol.

Les cuprosiliciums sont utilisés dans le raffinage d'un certain nombre d'alliages à base de cuivre : bronzes, laitons, etc. Le silicium qu'ils apportent dans le bain métallique fondu sert à réduire les oxydes qui se forment toujours lors du chauffage et qui se dissolvent dans le métal en modifiant ses propriétés (22). Ils sont employés également dans la préparation des alliages de cuivre et de silicium, à faible teneur en silicium, utilisés dans l'industrie électrique, pour la fabrication des fils téléphoniques et des fils pour canalisations : le silicium accroît en effet la résistance mécanique, sans diminuer sensiblement la conductibilité (20).

Comme l'explique Charpy, le rôle d'affinage de ces cuprosiliciums, dans la fabrication de ces alliages à usages électriques, est également très important, car l'oxyde de cuivre exerce une influence très nuisible sur la conductibilité du cuivre. Pour en éviter la présence, on a donc ajouté un élément oxydable, comme le silicium, c'est ainsi qu'on a obtenu des métaux connus sous le nom de « bronzes siliceux à haute conductibilité électrique ». A tout bien considérer, ce sont des alliages « cuivre, plus ou moins riches en oxyde de cuivre » qui ont été désoxydés par le silicium, et dans lesquels il est important, sous peine de diminuer considérablement la conductibilité électrique, de ne laisser subsister que le moins possible de silicium (23).

En effet, les alliages les plus employés contiennent :

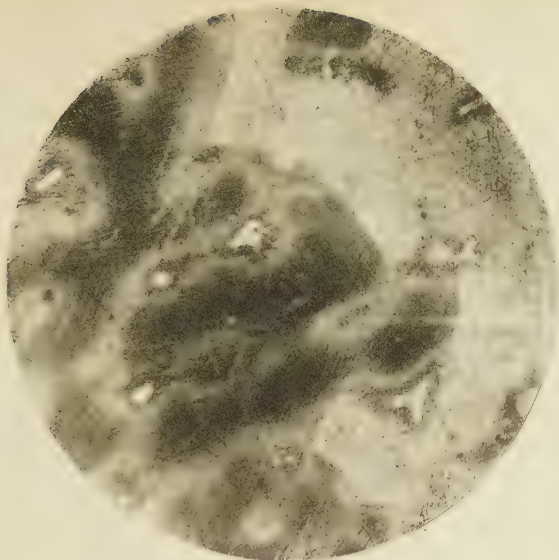
Cuivre	99,98	99,95	99,90	96,5	} %
Silicium	0,02	0,05	0,10	3,5	

Au fur et à mesure que la proportion de silicium augmente, la résistance mécanique augmente également, mais par contre la conductibilité diminue, ainsi que le prouvent les résultats suivants, qui concernent des fils électriques et qui ont été communiqués par divers fabricants, sans toutefois indiquer l'état d'érouissage de ces fils :

Compositions	R : charge de rupture par 1 mm ² de section	Conductibilité
Cuivre	23,35	100
0,02 à 0,05 % de Si	45	98
0,05 à 0,10 de Si et 1 % Sn	83	43
0,5 % de Si	50	28
3,5 % de Si	95	7

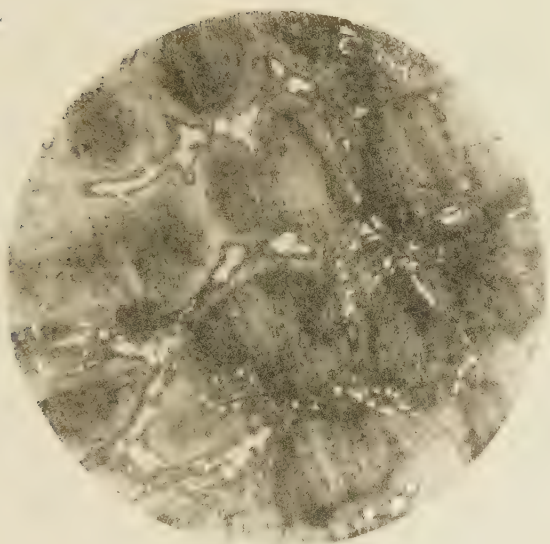
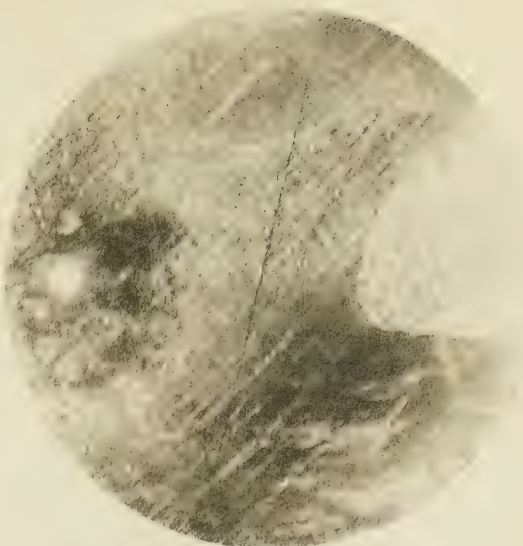
On utilise encore les alliages de cuivre et de silicium dans la fabrication des câbles, des rivets et des plaques de foyers de locomotives (20).

Si l'on ajoute à du bronze d'aluminium, contenant 10 % de ce métal, un composé de fer et de silicium dans la proportion de 1,5 % du total, on obtient un alliage cassant et qui ne peut être utilisé : ce fait a été vérifié par des essais à la rupture et par des expériences de fractures à froid sous le marteau. Mais le chauffage les rend mous et plastiques; ils deviennent alors malléables et se laissent laminier et mouler facilement. On peut les utiliser dans ce cas avec succès pour la fabrication des tôles. La



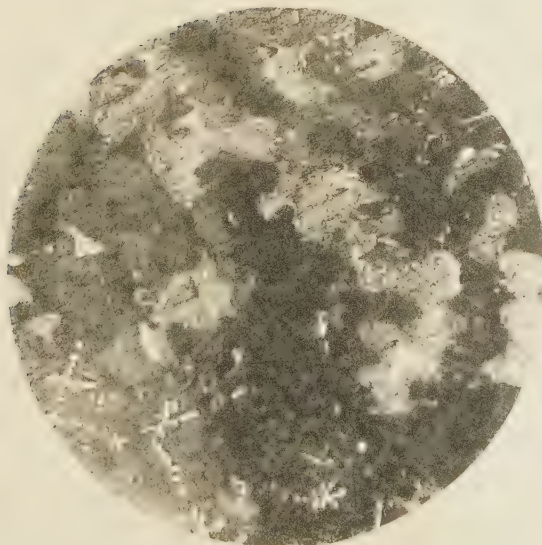
Si = 3.23
Cu = 96.4
Fe = 0.2
C = n. d.

99.83 %



Si = 3.30
Cu = 93.5
Fe = 2.6
C = n. d.

99.40 %



Si = 6.17
Cu = 89.66
Fe = 3.7
C = n. d.

99.47 %



température qui convient le mieux, au point de vue de la ductilité, est celle du rouge cerise clair; l'augmentation des proportions de silicium et d'aluminium abaisse, du reste, la température nécessaire à ces opérations. L'alliage qui paraît donner les meilleurs résultats au laminage, comme stabilité, est celui qui contient de 8 à 10 % d'aluminium et de silicium; au-dessous de 8 % la stabilité devient très faible et au-dessus de 10 % l'alliage possède une fragilité très marquée (24).

ACTION DU CARBURE DE SILICIUM SUR L'OXYDE DE CUIVRE. — Les expériences faites pour obtenir un siliciure de cuivre, par une réaction entre le carbure de silicium et l'oxyde cuivrique qui permet de récupérer tout le silicium du carbure, n'ont pas réussi : je n'ai pu dépasser une certaine limite dans la richesse en silicium de l'alliage produit.

Le mélange initial avait la composition suivante :

1 mol. de carbure de silicium à 99,2 %	40,7
1 mol. d'oxyde cuivrique pur.	79,6
Chaux et magnésie	2,0
	122,3

Ce mélange fut chauffé à la même température de 1500° dans trois expériences différentes. A une température variant entre 1060° et 1090°, la réaction se produit tout à coup avec une forte incandescence, la masse du mélange est frittée et remplie de petits globules jaune très pâle ou blanc d'argent. Après addition des fondants et continuation du chauffage, j'ai obtenu trois culots bien homogènes couleur blanc d'argent dont la cassure se ternit au bout de quelques jours et se recouvre d'une couche poussiéreuse, adhérente, couleur ocre. Ces trois culots avaient la composition suivante :

				Calcul théorique pour Si Cu ³
Silicium . . .	10,56	11,92	12,26	12,9
Cuivre . . .	88,6	87,8	87,00	87,00
Fer . . .	0,2	0,2	0,2	»
Carbone . .	0,04	0,04	0,05	»
	99,40	99,96	99,51	99,9 %

Si on suppose que les proportions indiquées par l'analyse de ces alliages soient voisines de celles de composés définis, on voit que le siliciure à 10,56 est un peu plus riche en silicium que le composé Si Cu⁴ à 10,05 %, tandis que l'alliage à 12,26 % est un peu inférieur au composé Si Cu³ à 12,9 %. La mise en équation des deux réactions qui ont produit le plus pauvre et le plus riche des alliages de cette série, montre, par comparaison avec les quantités des composants du mélange initial, qu'il y a eu excès de carbure de silicium. En effet, pour le premier de ces alliages on aurait :



et pour le second :



L'excès de carbure de silicium dans le mélange initial est donc respectivement de 50 % et de 33 %. Pour étudier quelle serait l'influence de la diminution de la proportion initiale de carbure de silicium sur la quantité de silicium récupérée dans l'alliage, après réaction, j'ai fait les expériences suivantes :

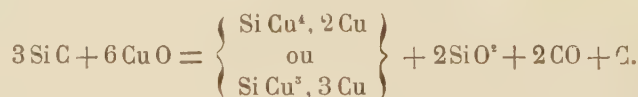
Un premier mélange initial composé de :

1 mol. de carbure de silicium à 99,2 %	40,7
2 mol. d'oxyde cuivrique pur	159,2
Chaux et magnésie	2
	201,9

fut également chauffé à 1500°. A 1060°, il se produisit le dégagement d'oxyde de carbone déjà constaté et la réaction s'effectua avec incandescence. Le culot recueilli était bien formé, couleur jaune d'or, dur et difficilement cassable, il avait la composition suivante :

		Calcul théorique
Silicium	6,33	6,92
Cuivre.	92,7	93,07
Fer.	0,4	»
Carbone	n. d.	»
	99,43	99,99 %

En admettant que dans cet alliage il existe une solution solide soit de Si Cu^4 soit de Si Cu^3 dans du cuivre en excès, l'équation qui rend le mieux compte de la réaction possible entre le carbure de silicium et l'oxyde de cuivre, dans les proportions du mélange initial, est la suivante :



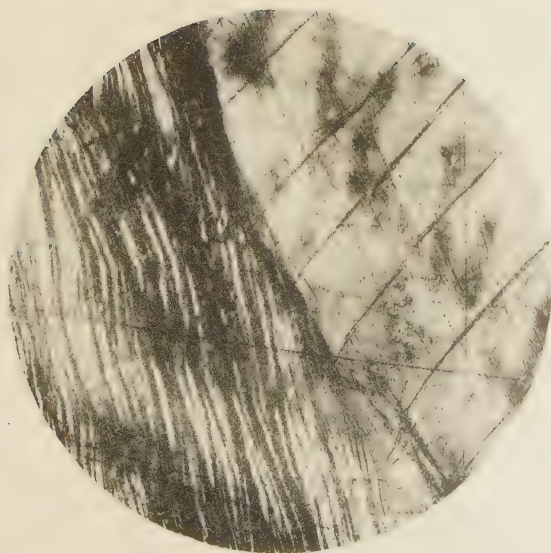
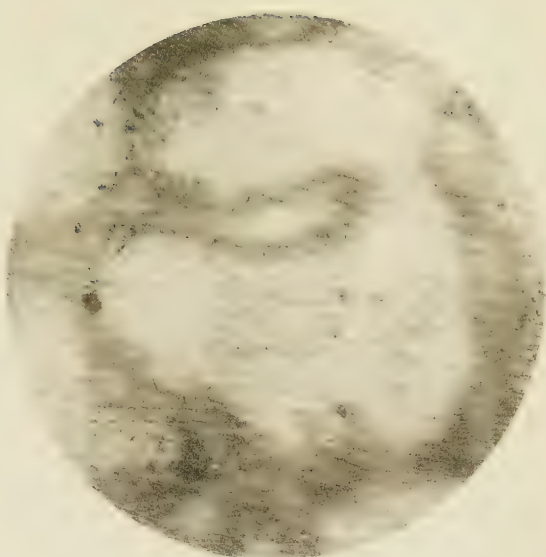
Ce même mélange initial comprimé en briquettes, chauffé au creuset dans un four à coke soufflé et à la température de 1500°, produisit un alliage qui fut coulé en un lingot de 8 kg. environ, dont l'analyse était la suivante :

Silicium	6,17
Cuivre	89,6
Fer	3,7
Carbone	n. d.
	99,47 %

Afin de voir si, au fur et à mesure de l'augmentation de l'oxyde de cuivre, le silicium récupéré diminuait d'une façon régulière et proportionnelle, j'ai chauffé à 1500° un mélange de :



Si	=	0.40
Cu	=	98.6
Fe	=	0.2
C	=	0.02
		98.92 o/o



Si	=	0.65
Cu	=	98.0
Fe	=	0.6
C	=	0.05
		99.30 o/o

Martelé



1 mol. de carbure de silicium à 99,2 %.	40,7
3 mol. d'oxyde cuivrique pur	238,8
Chaux et magnésie	2
	281,5

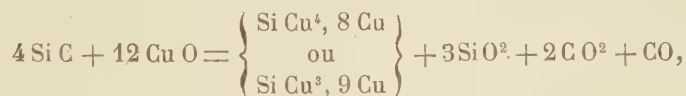
Également à 1050° la réaction eut lieu avec incandescence et avec dégagement de gaz qui ne purent pas être enflammés. Le culot obtenu était couleur de laiton et moins dur que le précédent, il était composé de :

Silicium	3,30
Cuivre	93,5
Fer	2,6
Carbone	n. d.
	99,4 %

La quantité assez forte de fer contenu dans cet alliage a une origine purement accidentelle, puisqu'elle provient de la fusion de l'extrémité de l'agitateur; aussi ai-je recommencé cette expérience dans les mêmes conditions de température et j'ai obtenu :

Silicium	3,23
Cuivre	96,4
Fer	0,2
Carbone	n. d.
	99,83 %

Dans l'hypothèse de l'existence, dans cet alliage, soit du composé Si Cu^4 , soit du composé Si Cu^3 , l'équation type de cette réaction serait :



laquelle correspond à une teneur de 3,36 % de silicium.

En augmentant de plus en plus les proportions d'oxyde de cuivre les réactions s'opèrent à 1000° et au-dessous avec des phénomènes d'incandescence de plus en plus énergiques et les quantités de silicium récupérées deviennent de plus en plus faibles; en effet, j'ai obtenu ainsi des alliages à :

Silicium	0,65	0,10
Cuivre	98,0	98,6
Fer	0,6	0,2
Carbone	0,05	0,02
	99,30	98,92 %

L'examen métallographique de toute la série d'alliages décrite précédemment, après attaque à l'eau régale avec perchlorure de fer et lavage de la surface attaquée par le fluorure d'ammonium pour éliminer la pellicule de silice, indique la présence de solution solide dans tous ces alliages du silicium et du

cuivre. L'alliage à 10,56 % de silicium montre des plages blanches d'eutectiques de siliciure de cuivre et une solution solide composée elle-même de deux parties : l'une constituée par une surface uniforme et à zones faiblement accusées, l'autre constituée par des dendrites en forme de langues qui apparaissent, par corrosion, en noir sur un fond plus brillant paraissant plus riche en silicium ; il semble que cette seconde solution solide ait subi une transformation dans le solide au cours du refroidissement (planche XVII, p. 50 *bis*).

Dans l'alliage à 12,26 % de silicium, l'eutectique primaire a disparu, l'aspect général correspond à une surface zonée présentant l'aspect d'une solution solide riche en silicium et sur le fond de laquelle apparaissent des espèces « d'algues blanches » plus riches encore en silicium, celles-ci ne se dédoublent pas par une attaque prolongée.

Dans l'alliage à 6,17 % de silicium l'attaque révèle des cristaux gris violet en forme de bâtonnets et à aspect cruciforme, de siliciure de fer, qui apparaissent sur un fond constitué par une solution solide, à zones de concentration variable en silicium (planche XVIII, p. 87 *bis*).

Les alliages à 3,30, 3,23, 0,65 et 0,10 % de silicium présentent également l'aspect de solutions solides (planche XIX, p. 54 *bis*).

(1) Ditte, *Leçons sur les métaux*, I, p. 146, 1891. — (2) Id., *Introduction à l'Étude des métaux*, p. 301, 1902. — (3) Berzélius, *Ann. Phys. Chem. Pogg.*, 1, p. 220, 1824. — (4) Id., *Ann. der Physik. von Gilbert*, XXXVI, p. 100, 1824. — (5) De Chalmot, *American Chem. Journ.*, XVIII, p. 95, 1896 ; XIX, p. 118, 1897. — (6) Vigouroux, *C. R.*, CXXII, p. 318, 1896. — (7) Matignon, *Cours au Collège de France*, 1899-1900 et 1902-1903 ; *C. R.*, CXLI, p. 190, 1905. — (8) Lebeau, *Ann. Chim. Phys.* (7), XXVI, p. 2, 1902 ; (7), XXVII, p. 271, 1902. — (9) E. Rudolff, *Zeit. für anorg. Chem.* (Travaux au Laboratoire Tamman), LIII, p. 216, 227, 1907 ; Portevin, *Revue de Métallurgie*, V, p. 390-1908. — (10) Deville et Caron, *C. R.*, XLV, p. 163, 1857. — (11) Vigouroux, *Procès-verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, le 18 juillet 1901. — (12) Lebeau, *C. R.*, CXLI, p. 889, 1905. — (13) Vigouroux, *C. R.*, CXLII, p. 87, 1906. — (14) Lebeau, *C. R.*, CXLII, p. 154, 1906. — (15) Vigouroux, *C. R.*, CXLIV, p. 917, 1907. — (16) Id., *Revue Scientifique* (8), VII, p. 219, 1907. — (17) Vigouroux, *C. R.*, CXLIV, p. 1214, 1907. — (18) Hampe, *Chem. Zeit.*, XVI, p. 726, 1892 ; Heusler, *Polytechn. Journ. Dingler*, CCLXI, p. 478, 1886. — (19) Ditte, *Étude sur les métaux*, I, p. 147, 1891 ; *Introduction à l'Étude sur les métaux*, p. 302, 1902. — (20) Guillet, *Alliages métalliques*, p. 771, 1906. — (21) Winkler, *Journ. für Praktische Chemie*, XCI, p. 193, 1864. — (22) Chabrie, *Chimie appliquée*, I, p. 489, 1905. — (23) Moissan, *Traité de Chimie minérale*, V, p. 179, 1906. — (24) Escard, *Le Génie civil* (35), V, p. 87, 1909.

Action du carbure de silicium sur l'oxyde de fer.

Historique des siliciures de fer. — Le silicium se combine directement au fer (1), pour former plusieurs siliciures cristallisés (2), ou des alliages (3), qui présentent une importance capitale au point de vue métallurgique. Cette combinaison du silicium et du fer peut s'effectuer, d'ailleurs, à une température bien inférieure à celle qui correspond à la fusion des deux corps mis en présence (4). En 1812, Berzélius, en chauffant au rouge blanc un mélange de silice, de carbone et de limaille de fer, obtint une fonte siliciée, il semble que ce soit là le premier pas qui ait été fait dans l'étude des combinaisons « Fer-silicium » (5). Des quatre combinaisons de fer et de silicium décrites jusqu'ici, savoir : Si Fe^2 , $\text{Si}^2 \text{Fe}^3$, Si Fe , $\text{Si}^2 \text{Fe}$, deux paraissent avoir été définitivement

reconnues, les deux autres, Si^2Fe^3 et Si^2Fe , par contre, ne paraissent pas avoir été nettement caractérisées et semblent plutôt être des solutions solides.

La première de ces combinaisons, SiFe^2 , a été préparée par Moissan de plusieurs manières : il chauffa tout d'abord, dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'hydrogène, une nacelle contenant une brasque de silicium sur laquelle était posé un cylindre de fer doux. Après chauffage à une température qui amena une légère déformation du tube de porcelaine, mais qui était inférieure au point de fusion du fer doux, il obtint un lingot blanc d'argent, dur, cassant, formé de siliciure de fer empâté dans un excès de métal. La possibilité de cette combinaison, à cette température relativement basse, ne semble due qu'à une tension de vapeur du silicium, qui lui a permis de s'unir au fer doux, en produisant un siliciure plus fusible que le métal (6). Une variante de cette expérience fut faite, en chauffant à la température maxima que peut donner une bonne forge, des cylindres de fer doux, placés au milieu de cristaux de silicium, le tout contenu dans un creuset. Après refroidissement, les cylindres de fer avaient conservé leur forme et ne présentaient aucune trace de fusion, ils étaient cependant transformés en alliages siliciés jusqu'à leur axe même; leur teneur en silicium approchait de 2 %. Cette siliciuration était la confirmation de la tension de vapeur du silicium avant son point de fusion (7).

Moissan a préparé SiFe^2 , en chauffant au four électrique, avec un courant de 900 ampères sous 50 volts, soit un mélange de silicium et de fer en excès, soit en réduisant, dans les mêmes conditions, le sesqui-oxyde de fer par le silicium en excès : la silice produite par cette réaction-ci, est éliminée par volatilisation, toutefois l'expérience doit être menée rapidement afin d'éviter la formation de siliciure de carbone (8). Après refroidissement le culot traité par l'acide nitrique étendu, qui dissout le fer en excès, abandonne le siliciure cristallisé. Si, dans cette réduction, on augmente trop les proportions de silicium, le culot que l'on obtient est difficilement attaquant par les acides, et il est presque impossible d'en isoler le siliciure formé (9). Matignon a préparé SiFe^2 en réduisant au four Perrot, par de l'aluminium, un mélange de silice et de sesqui-oxyde de fer. Après refroidissement, il trouva un culot d'aspect métallique de SiFe^2 , bien séparé de la gangue d'alumine (10). En soumettant à l'action du chlorure cuivreux ammoniacal un ferrosilicium à 11,72 % de silicium, Osmond en a retiré un résidu renfermant 19,20 % de silicium, correspondant sensiblement à SiFe^2 (11). Lebeau est arrivé à un même résultat en traitant des ferrosiliciums à 10 et 20 % de silicium (12). Enfin, Vigouroux, en faisant agir le tétrachlorure de silicium sur du fer à une température inférieure au rouge, a constaté la formation de chlorure de fer et de siliciure de fer, SiFe^2 , contenant 20 % de silicium (13). Le siliciure de fer SiFe^2 est constitué par des petits cristaux prismatiques, brillants, doués de l'éclat métallique, magnétiques. Leur densité à 22° est de 7,00. Ils fondent à une température comprise entre celle de la fusion du fer et de la fonte. Ce siliciure est attaquant par l'acide fluorhydrique et par l'eau régale, par les hydracides gazeux entre le rouge sombre et le rouge vif, enfin lentement par l'acide chlorhydrique en solution, et encore à condition que le siliciure soit réduit en poudre fine. L'acide nitrique est sans action. Les carbonates alcalins l'attaquent lentement, à moins qu'on ne le mélange de nitrate potassique (14).

Si^2Fe^3 . — Cette seconde combinaison de silicium et de fer a été préparée pour la première fois par Frémy (15). De Chalmot l'a obtenue en réduisant au four électrique de la silice par du carbone en présence de fer (16). Par le même procédé, il a préparé également des alliages qui seraient composés de Fe^3Si^3 et de Si^3Fe (17). Les cristaux

Si^2Fe^3 , préparés par de Chalmot, avaient jusqu'à 1 cm. de longueur et leur densité était égale à 6,36. L'eau régale les dissout lentement, tandis que l'acide fluorhydrique et les carbonates alcalins en fusion l'attaquent bien plus facilement (16).

Si Fe . — En réduisant au rouge le tétrachlorure de silicium en excès, par du fer en petites quantités, Frémy a obtenu la troisième combinaison du silicium et du fer : Si Fe , sous forme de petits cristaux cubiques, durs, jaune gris, à reflets métalliques (18) (19). Hahn l'a isolé dans le résidu de l'attaque d'un siliciure Si Fe^2 par de l'acide fluorhydrique (18) (20). Carnot et Goutal l'ont retiré également de divers ferrosiliciums et fontes siliciées (18) (21).

Lebeau l'a préparé en chauffant au four électrique, avec un courant de 950 ampères sous 45 volts, un mélange de siliciure de cuivre à 15-20 % de silicium et d'une petite quantité de fer. Il obtint un résultat homogène, à cassure cristalline, dont il élimina, après concassage, le siliciure de cuivre, par une attaque à l'acide nitrique étendu à 50 % (18) (22). Enfin, Matignon l'a préparé également en réduisant au four Perrot, par de l'aluminium, un mélange de silice et de sesqui-oxyde de fer, d'après le même procédé qui lui a servi pour la synthèse de Si Fe^2 (23). Les cristaux de Si Fe , que Lebeau a isolés, sont tétraédriques et groupés comme ceux du silicium ; leur densité, à 15°, est égale à 6,17. L'hydrogène et l'oxygène sont sans action au rouge, le fluor les attaque à froid, avec incandescence, et le chlore et le brome seulement au rouge. Ils sont inattaqués par les acides minéraux concentrés ou étendus, mais l'eau régale fluorhydrique et les alcalis et les carbonates alcalins en fusion les dissolvent. Le siliciure Si Fe est enfin soluble dans le siliciure de cuivre fondu (18) (22).

Si^2Fe . — La dernière des combinaisons du silicium avec le fer, Si^2Fe , a été préparée par Hahn en réduisant le chlorure double de fer et de sodium, par du sodium, en présence de silicium (24). Il put obtenir ainsi un produit titrant 20 % de silicium, dont il retira par un traitement à l'acide fluorhydrique un résidu amorphe contenant 50 % de silicium et répondant à la formule : Si^2Fe . Moissan l'a préparé également au moyen du four électrique (25). Matignon a obtenu ce siliciure par aluminothermie, dans les mêmes conditions opératoires que celles employées par lui pour produire les siliciures Si Fe^2 et Si Fe (26). Enfin, De Chalmot, en attaquant par de l'acide fluorhydrique, un ferrosilicium à 39 % de silicium, a pu caractériser ce composé dans le résidu de cette attaque (27). Il le préparait au four électrique simultanément avec Si^2Fe^2 (17).

Guertler et Tammann ont démontré par l'analyse thermique et la métallographie qu'il n'existe que deux combinaisons du silicium et du fer, savoir : Si Fe^2 qui existe dans les alliages siliciés contenant de 0 à 33 atomes % de silicium et Si Fe qui forme d'une part un eutectique avec le silicium dans les alliages à 76 atomes % de silicium, et d'autre part un second eutectique avec Si Fe^2 dans les alliages à 34,7 atomes % de silicium (27-a).

Les siliciures de fer constituant la partie principale des ferrosiliciums et entrant dans la composition des fontes siliciées et des aciers au silicium, il m'a semblé intéressant de condenser, en quelques pages, les études qui ont été faites sur chacun de ces produits de l'industrie métallurgique, et sur leurs différentes applications.

Ferrosiliciums. (28-29). — En 1872, Valton fit les premiers essais de fabrication industrielle de ferrosiliciums aux usines de Terre-Noire ; pour cela, il réduisit, dans un creuset chauffé à une température aussi haute que possible, un mélange de silice et d'oxyde de fer, au moyen de carbone : il obtint ainsi un alliage renfermant de 10 à 12 % de silicium. En partant de silice, de carbone et de fonte en grenaille, le rende-

ment devint meilleur et put atteindre 20 %. En 1875, les premiers essais de fabrication de ferrosiliciums au haut-fourneau furent faits par Pourcel, dans les mêmes aciéries de Terre-Noire. Pour la fabrication au haut-fourneau, les matières premières sont le minerai de fer quartzeux ou les minerais de fer et le quartz; les minerais trop calcaires sont rejetés, car l'excès de chaux retiendrait trop énergiquement la silice sous forme de silicate de chaux dans le laitier, et, par suite, la réduction de la silice se ferait difficilement. Le lit de fusion doit donc être alumineux, car l'alumine agissant comme une base faible vis-à-vis de la silice, et comme un acide vis-à-vis de la chaux, ne retient point la silice dans une combinaison énergique, elle en permet donc la réduction, et passe elle-même à l'état d'aluminate de chaux. Il sera donc nécessaire de conduire la marche du haut-fourneau en allure très chaude, par conséquent avec un excès de charbon, d'une part pour réduire plus facilement la silice, et, d'autre part, pour amener à être bien liquides les laitiers chargés en alumine, et, par suite, plus difficilement fusibles. La teneur en silicium des ferrosiliciums préparés au haut-fourneau oscille entre 10 à 15 %; ce dernier chiffre est un maximum qu'il est rarement possible de dépasser. Voici quelques analyses de ferrosiliciums préparés, au haut-fourneau, par « Darwin and Mostyn Iron Co » (29-a).

Silicium.	8,10	10,37	12,42	17,00
Manganèse	2,20	1,86	1,17	1,50
Carbone.	1,75	1,51	1,40	0,90 %

Aussi (28), pour obtenir des ferrosiliciums de plus en plus riches, a-t-on eu recours aux températures élevées que l'on réalise dans les fours électriques, ce qui permet de préparer couramment des ferrosiliciums de 20 à 90 % de silicium. Pour fabriquer ces alliages, il existe trois procédés : le premier consiste à réduire de la silice par le carbone du coke, en présence de fer que l'on ajoute pour rassembler et dissoudre le silicium. Pour le second procédé, on réduit par du coke, un mélange de minerai de fer de silice, en proportions voulues; ce procédé a l'avantage sur le premier de donner des résultats finaux moins chargés de carbone. Dans le troisième procédé, le ferrosilicium se trouve être un sous-produit dans la fabrication du carbure de calcium. Ces opérations s'effectuent dans des fours constitués par des cuves garnies d'un pisé de graphite ou de magnésie, dans lesquelles plongent une ou plusieurs électrodes; la puissance absorbée par ces fours varie de 150 à 500 kw. sous une tension de 50 volts environ. Pour obtenir le rendement maximum, la conduite de ces fours exige quelques précautions, comme celle de bien couvrir le four par le haut, afin d'éviter le gaspillage du carbone, qui, autrement, brûlerait inutilement, et afin de condenser dans cette partie du mélange, la silice qui se volatilise, et qui, autrement, échapperait à l'action réductrice en modifiant la teneur en silicium du produit final. Une autre précaution consiste à mettre la quantité de charbon strictement nécessaire afin d'éviter, d'une part, la formation d'un laitier siliceux, ce qui indique l'insuffisance du charbon et, par suite, une teneur trop faible en silicium pour le ferro; et, d'autre part, pour éviter la formation du siliciure de carbone qui résulterait d'un excès de charbon : le siliciure de carbone en passant dans le ferrosilicium, peut rendre la coulée de ce dernier corps très difficile, et, parfois même, impossible. Voici quelques proportions des différents mélanges traités dans un four de 800 kw. :

Pour obtenir un ferro-silicium à 25 % de silicium :	
Silice (quartzite)	68 kg.
Anthracite à 10,12 % de cendres.	35
Fer	60

Pour un ferro-silicium à 50 % :	
Silice (quartzite).	68
Anthracite à 10,12 % de cendres.	35
Fer	15
Pour un ferro-silicium à 80 % :	
Silice (quartzite)	68
Anthracite à 10,12 % de cendres	35
Fer.	0
Pour un ferro-silicium à 90 % :	
Silice (cristal de roche).	70
Anthracite à 4,24 % de cendres.	30
Fer.	0

Le principe du troisième procédé de préparation découle de ce fait qu'il y a toujours un dépôt de ferrosilicium dans le fond des fours à carbure de calcium. Il consiste à employer, pour la réduction de la chaux, un charbon renfermant une quantité de cendres importante et très chargées en silice, et à ajouter de la fonte aux différentes charges de chaux et de charbon. Le rendement des fours à carbure ne se trouve pas sensiblement diminué du fait de la production parallèle de ferrosilicium ; ce dernier, au contraire, semble même faciliter l'opération. Voici un tableau qui indique, pendant le même laps de temps, la production obtenue avec 4 fours dont un seul marchait au carbure et au ferrosilicium :

Marche au carbure seul	au carbure et au ferro
Four n° 1. — Four n° 2. — Four n° 3.	Four n° 4
1.930 kg., 1.517 kg., 1.854 kg.	Carbure : 4.714 kg.
Moyenne : 1.767 kg.	Ferro : 96 kg.

La seule condition importante dans ce procédé mixte est que la chaux et le charbon soient aussi purs que possible de phosphore, car l'une des difficultés de la fabrication du ferrosilicium est d'éviter la présence de ce corps : en effet, tout le phosphore contenu dans les matières premières passe en entier dans les ferrosiliciums.

Voici la liste de quelques ferrosiliciums préparés au four électrique (28) :

1° Ferro à 30 % de Si. — Analyse d'un des échantillons d'Albertville.

Carbone.	0,27	Cuivre	0,06
Silicium.	32,70	Soufre	0,04
Aluminium	0,13	Phosphore	0,05
Manganèse.	0,31	Fer.	différence à 100.

2° Ferro à 50-52 % de Si. — Analyse d'un échantillon d'Albertville.

Carbone.	0,09	Cuivre	0,00
Silicium.	48,70	Soufre	0,03
Aluminium	0,17	Phosphore	0,04
Manganèse.	0,15	Fer.	différence à 100.

3° Ferro à 75-80 % de Si. — Analyse d'un échantillon d'Albertville.

Carbone.	0,00	Cuivre	0,00
Silicium.	75,80	Soufre	0,02
Aluminium	0,08	Phosphore	0,02
Manganèse.	0,11	Fer.	différence à 100.

Enfin, il est difficile d'obtenir des ferro-siliciums contenant plus de 91 % de silicium, car il faut employer, d'une part, des quartz très purs, et, d'autre part, certains

artifices pour empêcher l'oxydation du silicium. Néanmoins on vend, sous le nom de « silicium » des ferrosiliciums qui arrivent à titrer 97 et 98 % de silicium.

Comme autres alliages plus complexes, contenant à côté du fer et du silicium d'autres métaux, il faut citer un « ferro-silico-aluminium ».

Silicium	45,65
Fer	44,15
Aluminium	9,45
Carbone	0,55 %

Cet alliage rentre apparemment dans la catégorie des silico-aluminures découverts par Vigouroux.

Puis un « ferro-silico-calcium » :

Silicium	69,80
Fer	11,45
Aluminium	2,55
Calcium	15,05
Carbone	1,14 %

Enfin des silicospiegels, des silico-ferro-chromes, des silico-ferro-nickels décrits respectivement avec les siliciures de manganèse, de chrome et de nickel.

Les ferrosiliciums sont fabriqués, en France : aux usines Girod, La Praz, Le Giffre, Saint-Beron, Livet, Les Clavaux, Epierre, Cranpagna, Bozel, La Bathie ; en Suisse : Kander et Haniek, La Lonza, Courtepin, Montboron ; en Autriche : Mirau, Mathrei, Iaice (Bosnie) ; en Angleterre : Foyers ; aux États-Unis : Niagara-Falls, Holcomb-Rock, Kanawha-Falls. La production mondiale est de 60.000 t. de ferro-silicium par an (29-b).

Au point de vue physique, la couleur des ferrosiliciums se rapproche d'autant plus du blanc d'argent que la teneur en silicium est plus élevée. Lorsque cette dernière augmente, la dureté, la fragilité augmentent elles-mêmes, mais, par contre, la densité, la conductibilité électrique et le magnétisme diminuent ; au-dessous de 30 %, le ferrosilicium n'est plus magnétique. Le point de fusion varie dans le même sens que la proportion de silicium, si bien qu'un ferrosilicium à 32 % peut encore être fondu dans un creuset placé dans un four à coke soufflé, mais la fusion d'un ferrosilicium à plus de 32 % doit s'opérer dans un four électrique. Bien évidemment, la fusion d'un ferro à moins de 32 % ne pourra s'effectuer au cubilot sans qu'il se produise une oxydation plus ou moins importante de silicium. Les ferrosiliciums pauvres se moulent bien et mieux que les ferro riches ; ces derniers doivent être refroidis lentement pour éviter qu'ils ne se fendent (30). Au point de vue chimique, les recherches effectuées pour savoir sous quelle forme de combinaison, le silicium se trouve réparti dans un ferro industriel, sont encore peu nombreuses et n'ont pas donné de résultats bien concordants. Il paraît même vraisemblable que certains alliages ou mélanges de Si Fe^a et de Si Fe , entre eux ou avec du silicium libre, ont été considérés comme des combinaisons définies ; ceci résulterait, à n'en pas douter, de la difficulté qu'il y a à séparer, par un traitement chimique convenable, les uns des autres, des corps aussi stables que ces siliciures. Un ferrosilicium à 12 %, traité par le chlorure de cuivre ammoniacal, abandonne un résidu qui correspond à peu près au 1/3 du poids primitif, et dont la formule est exactement Si Fe^a (31) (11) (12). Un ferrosilicium à 30 %, traité par l'acide chlorhydrique à 50 % d'eau, laisse un résidu qui, soumis à l'action de la potasse, puis de l'acide acétique, se sépare en deux

parties sous l'influence de l'aimant et dont une correspond à Si Fe (31) (18) (21) (27-a). Enfin un ferrosilicium à 35 % aurait abandonné le composé $\text{Si}^2 \text{Fe}$ (31) (27).

Les ferrosiliciums résistent bien aux agents d'oxydation, aux agents chimiques et, en général, aux acides, notamment lorsqu'ils contiennent 25 % de silicium au minimum (28) (30). Ce sont des corps d'autant plus purs que leur teneur en silicium est plus élevée et que, de plus, la haute température nécessaire à leur production a facilité l'élimination des impuretés par volatilisation ou combinaisons secondaires (29). Lebeau a démontré que les ferrosiliciums à teneur élevée en silicium donnent toujours naissance, par l'action de l'eau et par suite à l'air humide, à des gaz combustibles et toxiques. Pour les ferro à 50 % le mélange gazeux est le plus souvent constitué par de l'hydrogène, de l'hydrogène phosphoré et de l'hydrogène arsénié. Dès que la teneur en silicium dépasse 70 % l'hydrogène arsénié n'existe plus dans le mélange en quantité appréciable. Ces gaz ne s'enflamment pas spontanément à l'air. Les ferrosiliciums à 50 % environ de silicium seuls se dilatent à l'air humide, offrant ainsi une surface d'action sans cesse renouvelée et qui en rend la manipulation dangereuse. Ce sont les impuretés des ferrosiliciums qui donnent naissance à ces produits gazeux toxiques. Ces impuretés sont en majeure partie constituées par de l'arséniure, le phosphore et le siliciure de calcium (32). Enfin, si le ferrosilicium contient du manganèse en proportions notables, il se forme un siliciure double de fer et de manganèse; si la proportion de manganèse augmente, il semble qu'il y ait un déplacement de fer par le manganèse, qui se combine en totalité au silicium (33), par une réaction analogue à celle du fer sur le siliciure de cuivre.

Au point de vue de leur utilisation, les ferrosiliciums préparés au haut-fourneau tendent de plus en plus à disparaître depuis l'apparition des ferrosiliciums électriques, plus riches en silicium et qui contiennent, sous la même masse, une quantité plus importante de matière active. Au début, ils ont été accueillis avec quelque méfiance, à cause de leur faible densité et de leur point de fusion plus élevé; mais maintenant que l'on a appris à s'en servir, leur consommation croît très rapidement, et les plus demandés sont ceux qui contiennent 50 % de silicium, exceptionnellement 75 % (29). Les ferrosiliciums sont devenus des produits de la grande métallurgie dont on use des quantités très importantes pour :

1° L'affinage des fontes et des aciers, la transformation des fontes blanches en fontes grises; 2° La préparation des aciers spéciaux au silicium; 3° La concentration d'acides.

1° *Fontes siliciées. — Affinage des fontes, transformation d'une fonte blanche en fonte grise.* — Les fontes en fusion peuvent être assimilées à des liquides dans lesquels les réactions qui se produisent entre les éléments que ces fontes renferment, sont parfois aussi nettes que dans les solutions aqueuses que l'on manie dans les laboratoires, à la température ordinaire, mais ces sortes de liquides contiennent presque toujours, malheureusement, comme impuretés, un grand nombre de composés qui rendent parfois obscures les réactions qui se passent dans leur sein (34). La présence de silicium dans la fonte est due à une marche du haut-fourneau en allure très chaude qui permet seule la réduction d'une certaine quantité de silice, parallèlement à celle du minerai de fer. Il n'est guère admissible de supposer que le silicium subsiste à l'état de liberté dans les fontes, étant donné la facilité avec laquelle il s'unit au fer, pour donner notamment les deux combinaisons Si Fe^* et Si Fe ; et c'est précisément sous ces deux formes qu'il a été retiré de différents produits métallurgiques. La proportion de silicium contenue dans les fontes est variable suivant les usages auxquels

elles sont destinées. Voici un tableau résumé (35) où figurent les proportions de silicium contenues dans les différentes fontes :

1° Fontes de moulage :

Silicium ‰	0,70	}	Fonte truitée.
—	0,80		
	0,90 — 1,30	}	Fonte gris clair.
	1,40 — 2,70		
	3,5	}	Fonte gris foncé.

2° Fontes d'affinage :

a) *Fontes de puddlage.*

Silicium ‰	0,20 — 0,30	}	Fontes blanches.
	0,50 — 0,80		
	1	}	Fontes grise ⁴ .
	2		

b) *Fontes Martin.*

Peu siliceuses.

c) *Fonte Bessemer acide.*

2 — 3. Fonte grise.

d) *Fonte Bessemer basique.*

0,5 Fonte truitée.

La dureté de la fonte diminue pour des teneurs qui varient de 0 à 2,5 ‰ de silicium, puis elle augmente ensuite jusqu'à 10 ‰. Le maximum de résistance à la traction correspond à 2 ‰ de silicium environ (36).

Le rôle le plus important du silicium est celui qu'il joue vis-à-vis du carbone ; on avait constaté depuis longtemps que les fontes grises, dans lesquelles il se séparait du graphite, au moment de la solidification contenaient une proportion élevée de silicium, qu'elles étaient plus faciles à mouler, que les produits coulés possédaient moins de « soufflures » et qu'enfin elles étaient plus douces à travailler et plus résistantes que les fontes blanches (37). Des modifications aussi importantes dans les propriétés d'un composé ferreux, proviennent de ce fait que le silicium déplace nettement le carbone du carbure de fer qui constitue la fonte blanche en fusion ; si le déplacement n'est pas absolument complet, c'est qu'il se produit un état d'équilibre s'établissant entre le carbure de fer et le siliciure de fer. Les conditions de cet équilibre sont d'ailleurs variables avec la température et les impuretés que renferment le bain métallique fondu (34). Charpy et Grenet ont constaté que, par le recuit, la séparation du carbone à l'état de graphite, sous l'influence du silicium, commence à une température d'autant plus basse, et se produit avec une vitesse d'autant plus grande, à une température déterminée, que la fonte est plus riche en silicium. Enfin, d'après James, la présence du silicium est également une condition indispensable de la transformation du carbone en graphite. En effet, dans les fontes à faible teneur en silicium, il est presque impossible d'effectuer cette transformation du carbone, quelque long temps que l'on prolonge le recuit : une fonte pauvre en silicium est inutilisable par le recuit, cette opération peut l'adoucir, mais elle ne lui redonnera pas de ténacité (39). De là à améliorer une fonte blanche pauvre en silicium, dans laquelle le carbone est combiné, en la transformant en une fonte grise, à carbone libre, par une addition de ferrosilicium dans la poche de coulée, il n'y a qu'un pas. Le tableau suivant montre l'influence du silicium sur le carbone combiné d'une fonte blanche (48) :

Silicium	Carbone total	Dans le carbone total, il y a :	
		Graphite	Carbone combiné
1,65 %	3,59 %	72,2 %	25,8 %
1,76	4,05	84,5	15,5
1,87	3,75	89,3	10,7
1,95	4,03	90,6	9,4
2,00	3,73	90,7	9,3
2,10	3,40	91,8	8,2
2,41	3,89	92,8	7,2
3,01	3,67	93,5	6,5

Le laboratoire d'essai des métaux de Gross-Lichterfeld, près de Berlin, a effectué récemment une série de recherches sur l'influence du silicium dans les fontes. Les essais ont porté sur deux fontes types, l'une riche, l'autre pauvre en silicium :

La composition d'une fonte riche à 4,16 % de silicium, 3,12 % de carbone total et 2,68 % de graphite est très voisine de celle d'un alliage eutectique fer-carbone-silicium ; la courbe de refroidissement ne révèle qu'un seul point de recalescence entre 1143° et 1133°, cette dernière température marque le point de fusion de cet eutectique. Au début de la période de refroidissement, les fontes riches en silicium se comportent exactement comme une fonte blanche et la séparation du graphite ne se produit d'une façon marquée qu'entre deux limites de températures très rapprochées, au voisinage du point de solidification entre 1150 et 1110° pour la fonte en question ; au-dessus de 1150° et au-dessous de 1110° cette séparation est très lente et l'accroissement de la teneur en carbone libre devient à peine sensible au-dessous de 1000°.

La courbe de refroidissement d'une fonte pauvre en silicium 1,68 %, (carbone total 3,38 %, graphite 2,03) indique que la composition diffère notablement de l'eutectique fer-carbone-silicium correspondant à sa teneur en silicium. La solidification ne se fait plus, comme dans le cas précédent, à température constante : la différence entre les deux points de recalescence de commencement, et de fin de solidification est de 90° environ ; cette solidification commence, en effet, à 1205° et se termine à 1115°, température de solidification de l'eutectique.

On peut conclure de la teneur en carbone des alliages eutectiques correspondant à ces types de fonte, que l'augmentation de la richesse en silicium a pour effet de diminuer la teneur en carbone de l'alliage eutectique. Comme dans le cas de la fonte riche, la fonte pauvre en silicium, au début de la période de refroidissements, se comporte comme une fonte blanche ; elle se transforme également en fonte grise, principalement pendant la période où sa température est dans le voisinage immédiat du point de solidification. La proportion moyenne maxima de carbone graphitique est toutefois beaucoup moindre dans le cas de la fonte pauvre (60 % du carbone total) que dans celui de la fonte riche en silicium (75 % environ).

La richesse en silicium d'une fonte semble agir de deux façons sur la teneur en graphite : d'une part, le silicium diminue, comme on le sait, le pouvoir dissolvant du fer pour le carbone, d'autre part, sa présence semble également diminuer la tendance à la surfusion de l'alliage fer-carbone-silicium ; par suite, elle favorise la séparation du carbone à l'état de graphite en provoquant la solidification de la fonte à une température plus élevée (41).

Wust et Petersen ont montré récemment que des additions croissantes de ferro-silicium dans une fonte eutectique à 4,3 % de carbone, et très pauvre en silicium, déplaçaient une quantité de carbone dont le poids, par unité de poids de silicium, n'était pas constant comme on l'admettait jusqu'ici. Le poids de carbone déplacé est

égal à 0,60 du poids de silicium, quand la teneur en silicium de la fonte est de 0,20 % environ; il diminue ensuite jusqu'à 0,13 quand la teneur en silicium arrive à 26 %; toutefois il reste à peu près constant et égal à 0,30 du poids du silicium pour toute teneur en silicium comprise entre 2 et 5 % (42).

La proportion de silicium à ajouter à une fonte dépend, de plus, des dimensions et de l'usage auquel est destinée la pièce que l'on coule (40). Pour les pièces de fonte massives, comme des chabottes de marteau pilon, une teneur de 0,5 % de silicium au maximum est déjà suffisante pour communiquer au métal les caractères d'une fonte grise et cela d'autant plus facilement que la pièce se refroidit plus lentement en raison même de sa masse. Pour les pièces d'épaisseur moyenne, comme des organes de machine, des tuyaux, la proportion de silicium ne doit pas descendre au-dessous de 1,5 %. Pour les objets minces, la teneur de 2 % est la meilleure pour empêcher que le métal ne durcisse en se transformant plus ou moins en fonte blanche, par suite d'un refroidissement trop rapide. Voici, enfin, les résultats d'analyses de plusieurs fontes allemandes, qui montrent la relation qui peut exister entre la teneur en silicium et l'épaisseur des pièces coulées (40) :

Epaisseur des pièces coulées		% de silicium	
Inférieure à 10 mm.		2,5	2,3
— de 10 à 20 mm.		2,1	2,3
— de 22 à 30 mm.		1,9	2,1
— de 30 à 40 mm.		1,7	1,9
— de 40 et au-dessus		1,5	1,7

Indépendamment de son action sur le carbone des fontes, le silicium a une influence réductrice sur les gaz dissous dans le métal en fusion, et par là il diminue dans de très notables proportions la fréquence et l'importance des « soufflures » qui se produisent dans les pièces coulées (36).

Lorsque la fonte est destinée à un autre emploi que le moulage, comme par exemple à celui d'être affinée au Bessemer, il est indispensable qu'elle renferme une certaine quantité de silicium, ou à défaut de ce dernier, un corps analogue, plus facilement oxydable que le carbone, dans les conditions où s'effectue cet affinage, et ceci, à seule fin de créer par la combustion du silicium ou de cet autre élément, un dégagement de chaleur suffisante pour rendre la masse en fusion très chaude et très fluide, et obtenir le rendement le meilleur en un fer ou en un acier de qualité déterminée. Au Bessemer acide, on ne doit affiner que des fontes grises, riches en silicium, titrant de 2 à 3 % de silicium, mais pauvres en phosphore, 0,12 %; au contraire, au Bessemer basique, la teneur en silicium ne doit pas dépasser 0,5 % (fonte truitée) tandis que la proportion de phosphore doit être de 2 à 3 % environ (35). Si, dans le cas d'affinage au Bessemer basique, la teneur en phosphore n'atteignait pas cette dernière valeur, il faudrait ajouter soit du ferrosilicium, soit du ferromanganèse, sous une forme quelconque, de manière à incorporer un élément dont la combustion dégage la quantité de chaleur nécessaire à la réussite de l'opération (43).

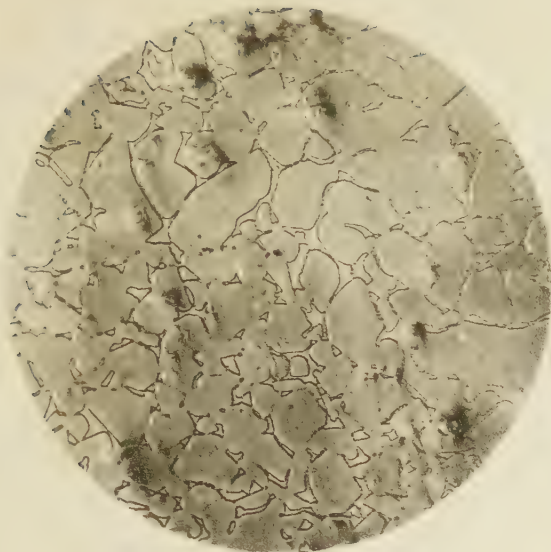
Selon les traitements métallurgiques que subit la fonte, la teneur en silicium peut varier : ainsi, une fonte qui a été fondue une seconde fois au creuset, contient un peu plus de silicium : 1,07 % par exemple, au lieu de 0,07 qu'elle avait primitivement ; le silicium est apporté, dans le cas présent, par une réduction de la silice qui entre dans la composition de l'argile réfractaire avec laquelle est agglomérée la plombagine du creuset. Par contre, si la fonte est refondue plusieurs fois au four à réverbère

ou au cubillot, la teneur en silicium diminue de 0,25 à 0,50 (1,16 % au lieu de 2,30 avant fusion) (44). Il est donc nécessaire d'être fixé sur l'augmenta-tien ou sur la perte de silicium qui se produira selon le procédé de seconde fusion employé, de manière à faire, au moment de la coulée, dans la « poche de coulée », l'addition de la quantité voulue de ferrosilicium qui redonnera au métal ses propriétés mécaniques primitives, ou des propriétés nouvelles selon le type de fonte que l'on voudra obtenir.

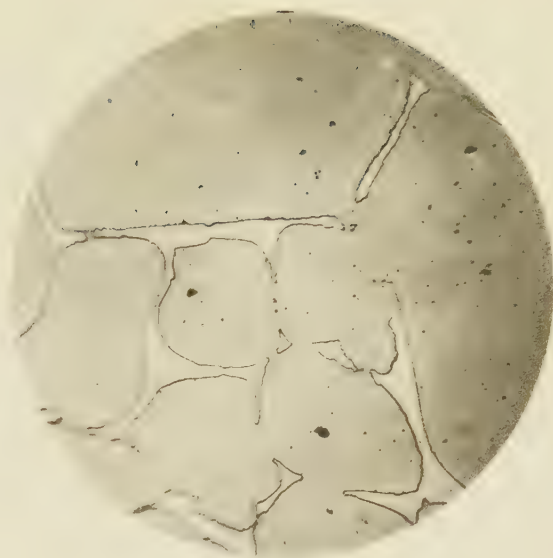
II. — *Aciers au silicium.* — Les aciers au silicium sont couramment et facilement fabriqués au four Martin sur sole acide au moyen d'une addition de ferrosilicium un peu avant la coulée; parfois, on emploie également à cette fabrication le Bessemer acide, là aussi, le ferrosilicium est ajouté, en fin d'affinage, au moment de la coulée. Il est vraisemblable d'admettre que le siliciure de fer, contenu dans le ferrosilicium, subsiste, en passant dans le fer ou dans l'acier fondu, sous la même forme de combinaison, et sans subir de dissociation, à condition qu'il réponde, toutefois, à SiFe et non à Si^2Fe ou SiFe^2 . En effet, dans le cas de Si^2Fe , un excès de fer, en réagissant sur lui, le transformera facilement en 2SiFe ; dans le second cas, si la combinaison SiFe^2 a été retirée d'un ferrosilicium titrant de 10 à 20 % de silicium (11) (12) (31), en le soumettant à l'action du chlorure double de cuivre et d'ammonium, par contre, elle ne semble exister qu'à l'état de trace minime dans un acier à 20 % de silicium soumis au même traitement chimique (31). De plus, comme cet acier à 20 % de silicium, soumis à l'action de l'acide chlorhydrique étendu à 50 %, abandonne une quantité importante de la combinaison SiFe (31), il est vraisemblable d'admettre que le silicium ne subsiste que sous la forme de la combinaison SiFe . Il semblerait donc résulter de ceci que la forme stable du siliciure de fer en solution dans l'acier soit SiFe , et qu'un ferrosilicium, contenant SiFe^2 , introduit dans de l'acier en fusion, subisse une dissociation partielle en SiFe et Fe . Peut-être faut-il attribuer à cette action chimique la différence qui existe entre les propriétés mécaniques et physiques de certains aciers et de certains ferrosiliciums ayant cependant la même teneur en silicium et abstraction faite, dans la mesure du possible, de l'influence exercée par les autres éléments.

L'influence du silicium sur un acier se manifeste dans les courbes de refroidissement de celui-ci, de la matière suivante : d'une part, le point A3 tend à remonter et à se rapprocher du point critique du fer pur (855°); de plus, ce point est d'autant moins sensible que la teneur en silicium est plus élevée. Vers 2 % de silicium, on ne peut même plus le constater et avec 5 % de silicium il disparaît complètement; d'autre part, le point A2 tend à s'abaisser de 8° pour chaque 1 % de silicium, tandis que A1 tend à remonter pour coïncider avec A2. Enfin, lorsque les aciers au silicium sont peu carburés, le point A4 est fort peu visible (45).

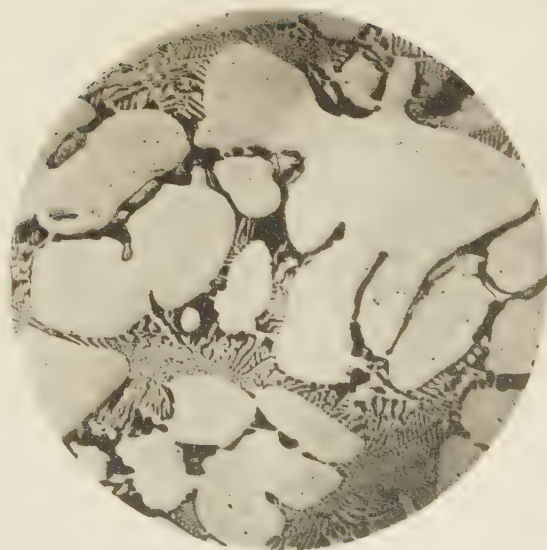
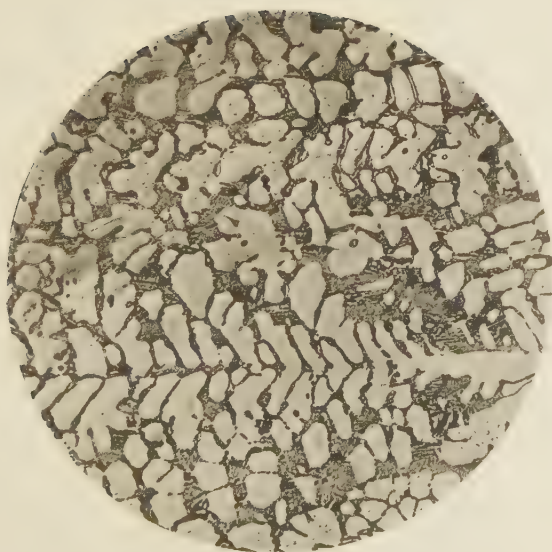
Osmond a vérifié que, dans le cas des aciers, le pouvoir durcissant d'un élément ajouté à cet acier, c'est-à-dire son pouvoir de retenir le fer à l'état β (dur), dans le métal refroidi, est d'autant plus grand que le volume atomique de l'élément ajouté est plus faible et plus petit que celui du fer qui est égal à 7,2. Il a vérifié également que dans le cas où le volume atomique de l'élément ajouté est supérieur à 7,2, cet élément hâte, pendant le refroidissement, la combinaison du carbone avec le fer sous forme de carbone de recuit. Or, comme le volume atomique du silicium est égal à 11,2, sa présence dans un acier deviendra une cause de douceur et de malléabilité, elle équivaudra donc à une sorte de recuit. En réalité, ce phénomène ne présente pas autant de netteté, car il faut tenir compte, bien entendu, des proportions respectives du carbone et du silicium, et de celle des autres éléments qui peuvent exister, dans



Si	= 31.92
Fe	= 67.7
C	= 0.31
	99.63 %



Si	= 30.56
Fe	= 68.7
C	= 0.29
	99.55 %



un acier, à l'état d'impuretés et dont les volumes atomiques peuvent différer plus ou moins de 7,2.

D'après une série d'essais effectués sur deux catégories d'aciers au silicium, préparés au creuset, bruts de forge et laminés, correspondant, les uns à 0,200 % de carbone et à une teneur en silicium inférieure à 7 % et les autres à 0,800 % de carbone et à une teneur en silicium inférieure à 5 %, on peut conclure que (45) : 1° La charge de rupture et la limite d'élasticité sont plus élevés dans les aciers au silicium que dans les aciers ordinaires de même teneur en carbone ; toutefois, dès qu'il se trouve un peu de carbone à l'état de graphite, dans ces aciers au silicium, ces deux propriétés mécaniques ne croissent pas sensiblement avec la teneur en silicium, et les allongements et les strictionnements sont nuls ; 2° La résistance au choc de ces aciers au silicium est faible, et dès qu'il y a un peu de graphite, elle devient nulle. Cependant, les aciers au silicium pour ressorts, possèdent, une fois trempés et recuits, une résistance au choc remarquable dans le sens du laminage, bien que leur limite élastique soit très élevée ; mais, par contre, leur résistance au choc est presque nulle dans le sens perpendiculaire au laminage ; 3° La dureté est plus grande que dans les aciers au carbone, mais elle ne croît pas avec l'augmentation du pourcentage du silicium. En résumé, le silicium apporte avec lui certaines propriétés, mais ses différentes proportions ne modifient pas sensiblement ces propriétés, tant qu'il n'y en a pas une quantité telle qu'une partie de carbone combiné soit précipité à l'état de graphite.

Certains traitements physiques font subir aux aciers au silicium perlitiques, les mêmes transformations qu'aux aciers ordinaires au carbone (43) (45). Par la trempe, les aciers au silicium, dont tout le carbone est précipité à l'état de graphite, ne subissent aucune transformation, tandis que les aciers au silicium perlitiques et à graphite présentent une structure un peu spéciale, qui est la même quelle que soit la température de trempe, effectuée évidemment à une température supérieure au point A1.

Par le recuit, le carbone combiné se précipite également à l'état de graphite ; le temps de recuit nécessaire pour que tout le carbone soit précipité à l'état de graphite, est d'autant plus court que la température de recuit est plus élevée et que la teneur en silicium est plus importante. Comme pour les fontes, Charpy et Grenet ont établi que la séparation du graphite commence à une température d'autant plus basse que la teneur en silicium est plus grande ; que la séparation du graphite une fois commencée, se continue aux températures inférieures à celle où la réaction s'est amorcée ; qu'enfin, à température constante, la séparation du graphite s'effectue progressivement avec une vitesse d'autant plus faible que la température est plus basse et la teneur en silicium elle-même plus faible.

Par la cémentation, les aciers au silicium, dont tout le carbone n'est pas à l'état de graphite, peuvent présenter deux cas : ou le temps que dure la cémentation est suffisamment long pour que le dépôt ait lieu, dans ces conditions, une partie ou même la totalité du carbone sera à l'état de graphite ; ou le temps que dure la cémentation est trop court pour produire le dépôt du graphite, dans ces conditions, la cémentation a lieu comme pour les aciers ordinaires au carbone. Par contre, lorsque, dans les aciers au silicium, tout le carbone est à l'état de graphite, il n'y a pas d'absorption de carbone et la cémentation est impossible.

La principale utilisation des aciers au silicium réside dans la fabrication des aciers à ressort, ceux-ci appartiennent à différents types et renferment de 0,400 à 0,700 % de carbone et de 0,500 à 2,500 % de silicium (45).

Voici les caractéristiques des trois types de ces aciers, qui sont fabriqués en France et qui sont le plus généralement employés :

	Type I	Type II	Type III
Carbone.	0,450 à 0,500	0,650 à 0,700	0,300
Silicium.	1,500 1,200	0,900 0,800	2,500

L'acier type III est plus rarement employé.

L'acier type I donne les résultats suivants :

	Brut de forge	Trempe à 90°	Trempe à l'eau et revenu au bois au rouge étincelant
R.	75 à 85	150	120 à 135
E.	46 51	150	100 120
A %	14 18	2 à 0	12 5

Cet acier, trempé et revenu, donne de 3 à 7 kgm. à l'essai au choc, ce qui est un chiffre extrêmement élevé pour un acier possédant une aussi haute charge de rupture.

Au point de vue de la conductibilité électrique, H. Le Chatelier a démontré que chaque 1 % de silicium, en poids, ajouté à un acier, augmente sa résistance électrique de 14 microhms (48). Les aciers au silicium commencent à être utilisés pour la construction d'appareils électriques, car ils possèdent à un degré très atténué le défaut du « vieillissement ». En effet, des proportions croissantes de silicium dans le fer allant de 0,3 à 3,53 % augmentent la résistance électrique, mais diminuent l'accroissement de résistance par 100° C., l'hystérésis et la perméabilité (46).

Comme type d'acier qui jouit d'une hystérésis aussi faible et d'une perméabilité aussi grande que possible, il faut citer le suivant :

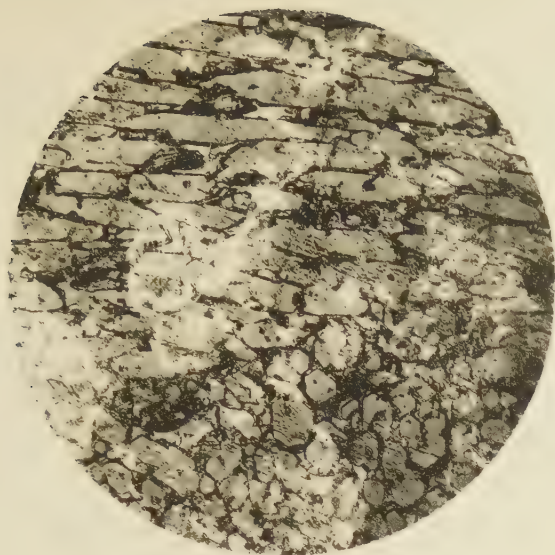
Carbone	0,07
Silicium	2,75
Manganèse.	0,08
Soufre	0,03
Phosphore.	0,03
Fer.	différence à 100.

Ces proportions le rapprochent de celle d'une tôle de dynamos :

Carbone.	0,110
Silicium	3,850 (45)

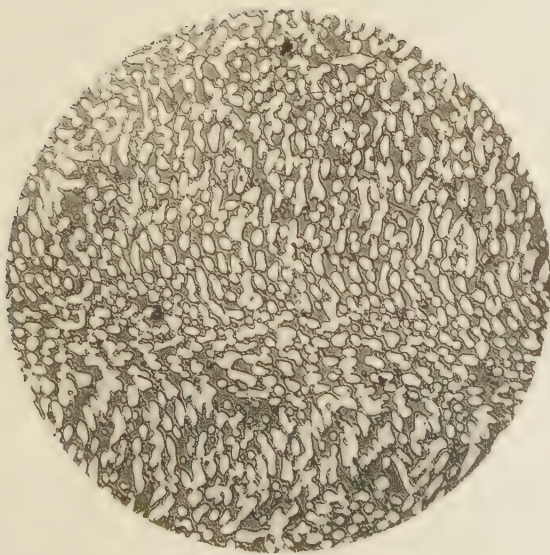
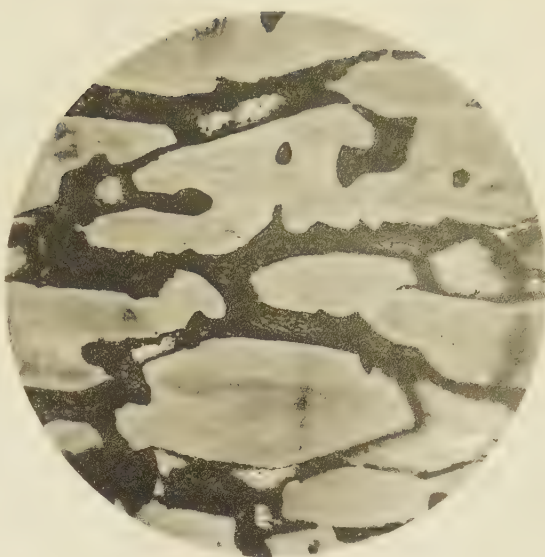
Enfin les alliages ferreux renfermant de 2 à 6 % de silicium et jusqu'à 5 % d'aluminium semblent devoir convenir pour la construction des résistances électriques et pouvoir remplacer les maillechorts et les alliages similaires (46).

3° Récemment Jouve a utilisé la résistance aux acides des ferrosiliciums à haute teneur pour constituer des récipients destinés à la concentration directe de l'acide sulfurique de 50-52° Baumé en acide à 66° B., à la concentration de l'acide nitrique et à la construction de tuyaux d'épuisement pour l'évacuation de mines pyriteuses. La température de fusion du ferrosilicium employé à cet usage est voisine de 1500° : on a pu, par coulée, mouler des récipients dont la fragilité n'est pas supérieure à celle de la fonte blanche et possédant une dureté supérieure. La résistance aux acides de ces ferrosiliciums n'est favorable que si l'on se trouve en présence de combinaisons définies en solution dans un petit excès de l'un des composants ; la résistance mécanique est à peu près nulle lorsque la composition centésimale est très voisine de celle des compositions définies. Ces ferrosiliciums destinés à cet usage de concentration d'acides sont vendus sous le nom de « métillures » (47).



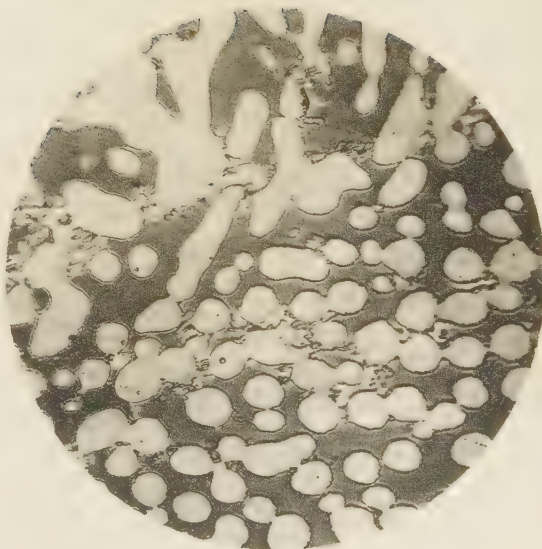
Si = 48.60
Fe = 79.9
C = 0.29

100.79 %



Si = 22.50
Fe = 76.5
C = 0.29

100.29 %



ACTION DU CARBURE DE SILICIUM SUR L'OXYDE DE FER. — *Expériences effectuées en vue de reproduire le siliciure Si Fe.* — Le mélange initial était constitué par :

2 mol. de carbure de silicium à 99,2 %	81,4
1 mol. de sesquioxyde de fer pur	160,0
1 at. de carbone à 94 %	12,7
Chaux et magnésie	1,0
	255,1

Dans trois expériences, ce mélange fut porté à la même température de 1560° et de l'oxyde de carbone se dégagait abondamment à 1370°, 1390° et 1410°. Les culots étaient bien rassemblés, couleur blanc d'argent, très durs et très cassants; leur composition était la suivante :

				Calcul théorique
Silicium.	30,56	31,32	31,92	33,6
Fer	68,7	68,0	67,7	66,3
Carbone.	0,29	0,31	0,29	»
	99,55	99,63	99,91	99,9 %

L'équation de réaction est donc très voisine de :



La métallographie du plus riche et du plus pauvre de ces alliages, après attaque à l'eau régale avec perchlorure de fer, montre dans le siliciure à 30,56 % des cristaux de Si Fe entourés d'un eutectique composé de Si Fe et de Si Fe³ qui apparaît en noir (planche XX, p. 66 *bis*).

Dans la micrographie de l'alliage à 31,92 % de silicium, cet eutectique disparaît; la surface du polissage montre de grandes plages homogènes de Si Fe entourées de Si Fe³. L'attaque ayant été de même durée pour ces deux alliages, il semble vraisemblable d'admettre que si le siliciure Si Fe³ n'apparaît pas ici en noir comme dans le cas précédent, cela tient à ce que dans le second cas le siliciure Si Fe³ formerait une solution solide riche en Si Fe, dans les joints des cristaux de Si Fe.

Expériences faites en vue d'effectuer Si² Fe³. — Le mélange initial avait la composition suivante :

4 mol. de carbure de silicium à 99,2 %	162,9
3 mol. de sesquioxyde de fer pur	480
5 at. de carbone à 94 %	63,8
Chaux et magnésie	4
	710,7

Après chauffage à 1550°, j'ai obtenu un culot bien formé dur, cassant, ayant la composition suivante :

		Calcul théorique
Silicium	22,50	25,30
Fer	76,5	74,69
Carbone	0,29	»
	<u>99,29</u>	<u>99,99 %</u>

L'examen métallographique de cet alliage attaqué à l'eau régale avec perchlorure de fer et lavé au fluorure d'ammonium en solution chaude montre l'existence de deux constituants, l'un blanc est Si Fe et l'autre gris est Si Fe² ; il ne semble donc pas, d'après ce résultat métallographique, que le composé Si² Fe³ existe (planche XXI, p. 68 *bis*).

Expériences effectuées en vue de reproduire le siliciure Si Fe². — Le mélange initial était constitué par :

1 mol. de carbure de silicium à 99,2 %	40,7
1 mol. de sesquioxyde de fer pur	160
2 at. de carbone à 94 %	25,5
Chaux et magnésie	2
	<u>228,2</u>

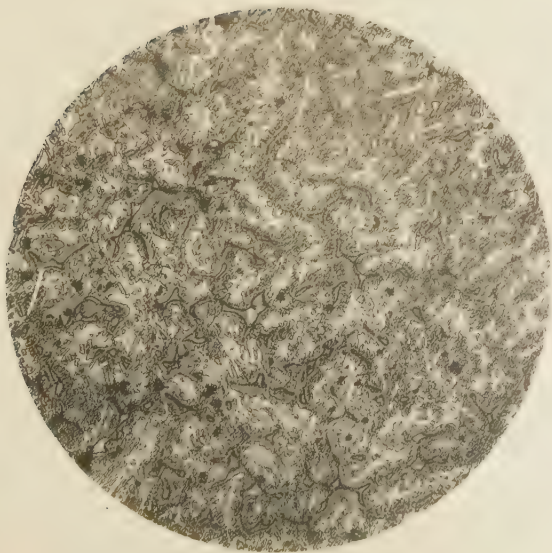
Deux parties de ce mélange furent chauffées respectivement à 1500°. Dès 1350°, il se dégagait abondamment de l'oxyde de carbone ; les culots obtenus, bien formés, couleur gris clair, durs et cassants, avaient la composition suivante :

		Calcul théorique
Silicium	17,02	18,60
Fer	n. d.	79,9
Carbone	n. d.	0,29
		<u>98,79</u>
		<u>99,9 %</u>

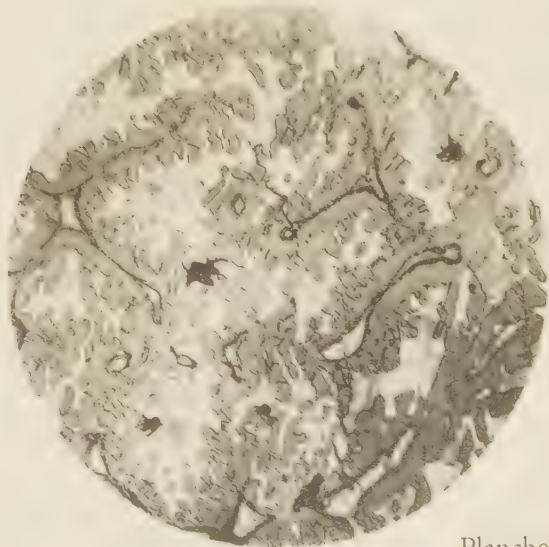
L'examen métallographique de l'alliage à 17,02 %, après attaque à l'eau régale avec perchlorure de fer et lavage avec une solution chaude de fluorure d'ammonium, montre une solution solide composée de deux parties, l'une, riche en fer, cristallisée et de couleur gris foncé, qui est de consolidation primaire, entourée d'une seconde partie constituée par une solution solide riche en Si Fe², et qui apparaît en blanc gris : une attaque prolongée au moyen du même réactif ne laisse subsister que le siliciure Si Fe² contenu dans cette dernière solution (planche XXII, p. 70 *bis*).

Dans l'alliage à 18,6 % l'attaque métallographique par le même réactif révèle de grands cristaux de Si Fe² entourés d'une solution solide fer-siliciure de fer, à des concentrations variables (planche XXI, p. 68 *bis*).

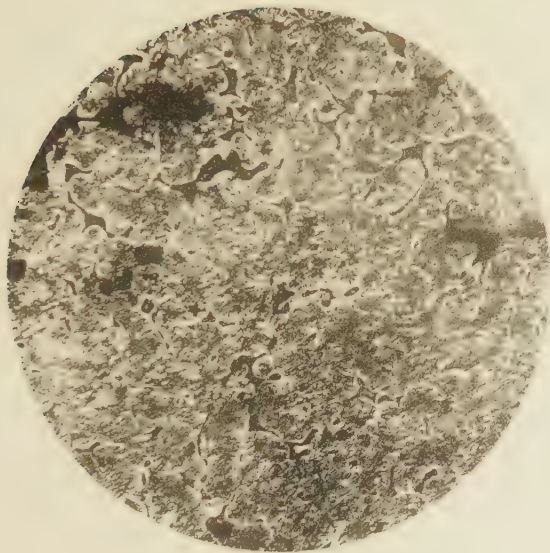
Si le même mélange initial, ayant la composition suivante :



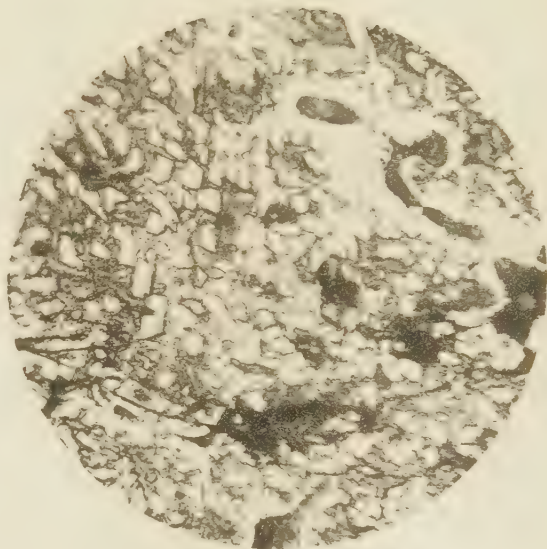
Attaque normale



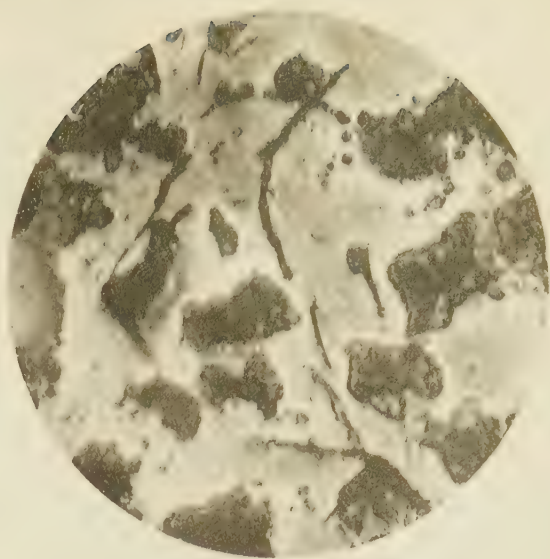
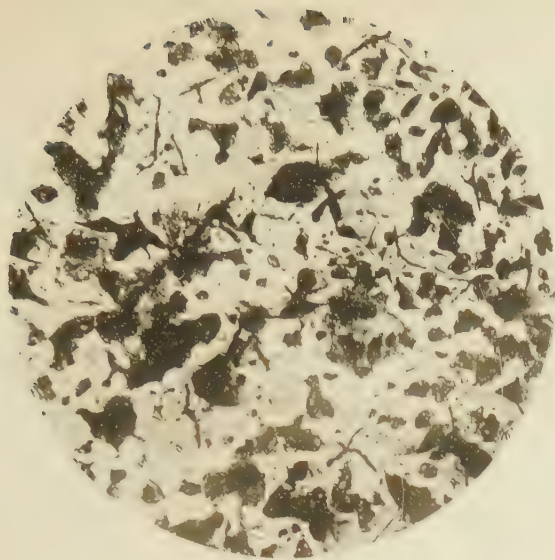
Si = 17.02
Fe = n. d.
C = n. d.



Attaque forte



Si = 15.96 Fe = 82.60 C = 0.37 || 98.93 %



1 mol. de carbure de silicium inds. à 81,3 %.	49,6
1 mol. de sesquioxyde de fer à 80 % . . .	200
2 at. de charbon de bois à 73,5 % . . .	32,6
Chaux et magnésie.	5
Marne argileuse.	10
	297,2

est comprimé en briquettes et est fondu au cubilot au lieu d'être chauffé au creuset, la composition chimique des loupes d'alliage obtenues est la suivante, après que ces loupes eurent été refondues au creuset et coulées dans le sable, sous forme de lingot :

Silicium	15,96
Fer	82,6
Carbone	0,37
	98,93 %

La métallographie après attaque à l'eau régale avec perchlorure de fer⁺ et lavage avec une solution chaude de fluorure d'ammonium révèle une solution solide de Si Fe³ dans le fer ; dans les parties blanches riches en silicium on distingue des cristaux allongés de graphite (planche XXII, p. 70 ^{bis}).

La réaction prédominante, dans toutes ces expériences faites en vue de reproduire le siliciure Si Fe³, est très voisine de l'équation ci-dessous :



(1) Moissan, *Traité de Chim. minér.* (2), II, p. 402, 1905. — (2) Ditte, *Introduction à l'étude des métaux*, p. 301, 1902. — (3) Id., *Leçons sur les métaux*, II, p. 139, 1891. — (4) Lebeau, *Bull. Soc. Chim.* (3), XXVII, p. 44, 1902. — (5) Berzélius, *Ann. Chim. Phys.* (1), LXXXI, p. 178, 1812; Boussingault, *Ann. Chim. Phys.* XVI, p. 15, 1821. — (6) Moissan, *Bull. Soc. Chim.* (3), XV, p. 126, 129, 1896; *Le Four électrique*, p. 345, 1897. — (7) (8) (9) Id., *Le Four électrique*, p. 346, 1897. — (10) Matignon, *Cours au Collège de France*, 1899-1900, 1902-1903; *C. R.*, CXLI, p. 190, 1905. — (11) Guillet, *Alliages métalliques*, p. 411, 1906. — (12) Lebeau, *C. R.*, CXXXI, p. 583, 1900. — (13) Vigouroux, *C. R.*, CXLI, p. 828, 1905. — (14) Moissan, *Traité de Chim. minér.* (4), I, p. 404, 1905. — (15) Pelouze et Frémy, *Traité de Chimie*, III, p. 188, 1864. — (16) De Chalmot, *Journ. of the American Chemical Soc.*, XVII, p. 923, 1895; *Journ. of the Chemical Soc.*, LXX, p. 302, 1896. — (17) Id., *American Chemical Journ.*, XIX, p. 118, 1897. — (17) Id., *Bull. Soc. Chim.* (3), XVIII, p. 669, 1897; *Journ. of the American Chemical Soc.*, XXI, p. 59, 1899; *Bull. Soc. Chim.*, XXII, p. 756, 1899. — (18) Moissan, *Traité de Chim. minér.* (4), I, p. 404, 1905. — (19) Frémy, *Encyclopédie Chimique de Frémy*, article *Fer*. — (20) Hahn, *Annalen der Chem. u. der Pharm.* Liebig, CXXIV, p. 57, 1864. — (21) Carnot et Goutal, *Annales des Mines* (9), XVIII, p. 263, 1900. — (22) Lebeau, *Ann. Phys. Chim.*, VII, p. 26, 1892. — (22) Id., *C. R.*, CXXVIII, p. 933, 1899; *C. R.*, CXXXII, p. 681, 1901; *Bull. Soc. Chim.* (3), XXVII, p. 39, 1902. — (23) Matignon, *Cours au Collège de France*, 1899-1900, 1902-1903; *C. R.*, CXLI, p. 190, 1905. — (24) Hahn, *Ann. der Chem. u. Pharm.* Liebig, CXXIX, p. 57, 1864. — (25) Moissan, *C. R.*, CXXI, p. 621, 1895. — (26) Matignon, *Cours au Collège de France*, 1899-1900, 1902-1903; *C. R.*, CXLI, p. 190, 1905. — (27) Moissan, *Traité de Chim. minér.* (4), I, p. 405, 1905. — (27-a) Guertler et Tammann, *Zeits. für anorg. Chem.*, XLVII, p. 163, 179, 1905; Portevin, *Revue de Métallurgie*, V, p. 550, 1908. — (28) Guillet, *Alliages métalliques*, p. 410, 1906. — (29) Matignon, *Électrométall. des fontes, fers, aciers*, p. 9, 1906. — (29-a) E. Houghton, *Journ. du Four électrique et de l'Électrolyse*, Alliage ferreux pour la fonderie, CCLXXI p. 2, 1907. — (29-b) Gin, *Comptes rendus du Congrès intern. d'électricité de Marseille*, VI^e section, p. 216, 1909. — (30) Chabrie, *Chimie appliquée*, I, p. 412, 1905. — (31) Guillet, *Alliages métalliques*, p. 357, 1906. — (32) Lebeau, *Revue de Métallurgie*, VIII, p. 905, 1909. — (33) Moissan, *Traité de Chi-*

mie minérale (4), I, p. 466, 1905. — (34) Id., *Le Four électrique*, p. 95, 1897. — (35) Guillet, *Alliages métalliques*, p. 462, 1906. — (36) Ditte, *Leçons sur les métaux*, II, p. 140, 1891. — (37) Moissan, *C. R.*, CXIX, p. 1172, 1894. — (38) Charpy et Grenet, *Bull. Soc. d'Encouragement*, p. 399, 1902. — (39) Chabrie, *Chimie appliquée*, I, p. 393, 1905. — (40) Wagner, Fischer et Gautier, *Traité de Chimie industrielle*, I, p. 257, 1903. — (41) *Le Génie civil* (53), III, p. 41, 1908. Extrait d'un Mémoire du *Stahl und Eisen* de 1908. — (42) *Le Génie civil*, 51, II, p. 32, 1907. Extrait du *Stahl und Eisen* du 3 avril 1907. — (43) Chabrie, *Chimie appliquée*, I, p. 402, 1905. — (44) Chabrie, *Chimie appliquée*, I, p. 395, 1905. — (45) Guillet, *Alliages métalliques*, p. 355, 1905. — (46) E. Kolben, *Engineering*, LXXXVII, p. 732-733, 1909; *Revue de Métallurgie* (Extraits), n° 11, p. 663, 1909. — (47) Id., *Le Génie civil* (52), VI, p. 102, 1907. — (48) H. Le Chatelier, *Contribution à l'étude des alliages*, mémoire de la Société d'Encouragement, p. 417, 1901.

Siliciure d'iridium.

Historique. — De l'iridium chauffé au rouge blanc, au contact de charbon de bois, dont les cendres contiennent toujours de la silice, se charge de silicium (1). De même de l'iridium chauffé à la température de fusion du fer, dans une brasque de silice et de carbone, absorbe de 3,7 à 7 % de silicium (2).

(1) Boussingault, *Ann. Chim. Phys.* (5), VIII, p. 145, 1876. — (2) Ditte, *Leçons sur les métaux*, I, p. 149, 1891.

Siliciure de lithium.

Historique. — Moissan a réussi à combiner directement le silicium et le lithium, il a obtenu un composé défini répondant à la formule : Si^1Li^6 . Pour cela, il a chauffé dans une nacelle en nickel, placée dans un tube en verre dont elle était isolée par une feuille de mica, du lithium et du silicium cristallisé et porphyrisé. Après avoir fait le vide dans le tube, il éleva la température lentement, la réaction se produisit tranquillement. Puis, après avoir maintenu l'appareil au rouge sombre pendant deux ou trois heures, l'excès de lithium fut éliminé par distillation dans le vide (1).

Le siliciure de lithium se présente en petits cristaux brillants, bleu indigo foncé, de densité égale à 1,12; il est dissociable dans le vide au-dessus de 600°, vers cette température l'hydrogène le décompose en silicium et hydrure de lithium. La plupart des métalloïdes réagissent sur ce composé, avec plus ou moins d'énergie, et à température plus ou moins élevée. Au contact de l'eau, le siliciure de lithium donne un gaz spontanément inflammable : en liqueur alcaline, il se dégage de l'hydrogène pur, tandis qu'en liqueur acide, il se produit un mélange gazeux d'hydrogène et d'hydrogène silicié. Avec une solution concentrée d'acide chlorhydrique, on recueille un gaz riche en siliciure d'hydrogène : Si^3H^6 (2).

(1) Moissan, *C. R.*, CXXXIV, p. 1083, 1902. — (2) Id., *C. R.*, CXXXV, p. 1284, 1902; *Bull. Soc. Chimic.* (3), XXIX, p. 443, 1903; *Traité de Chimie minérale* de Moissan, III, p. 486, 1904.

Action du carbure de silicium sur la magnésie.

Historique du siliciure de magnésium. — Le silicium fournit facilement avec le magnésium un siliciure de magnésium (1). Le magnésium obtenu par le procédé de

Deville et Caron, c'est-à-dire par l'action réductrice du sodium sur le chlorure de magnésium, anhydre, en présence de fluorure de calcium, renferme du silicium (2). On obtient du silicium pur ou mélangé à du siliciure de magnésium, quand on réduit de la silice par le magnésium, au four Perrot (3). Vigouroux a particulièrement étudié l'action du magnésium sur la silice en vue, notamment, de réduire au minimum la proportion du siliciure de magnésium qui se produit toujours dans cette réaction (4). Woehler a préparé le siliciure de magnésium en chauffant rapidement, dans un creuset de Hesse, du sodium, du chlorure de magnésium fondu, du fluosilicate de sodium fortement desséché et du chlorure de sodium. Cette réaction est très vive; après refroidissement, on obtient une masse d'un gris noirâtre, fondue, remplie de globules et de lamelles douées d'un éclat métallique et gris de fer foncé. De cette masse, Woehler a pu isoler une petite quantité de petits octaèdres réguliers gris de plomb, répondant à la formule Si Mg (5). D'après Geuther, le produit obtenu par Woehler aurait pour formule : $\text{Si}^3 \text{Mg}^5 = 2 \text{Si Mg}^2 + \text{Si Mg}$. Geuther prépare le même produit en chauffant un mélange de fluosilicate de sodium et de magnésium (6). Warren a indiqué la formation de silicium amorphe mélangé à du siliciure de magnésium, dans la réduction du fluorure de silicium par le magnésium (7). Phipson (8) et Perkins (9) ont montré qu'il se forme plusieurs siliciures de magnésium dans la réduction de la silice par ce métal. Gattermann préconise le chauffage de la limaille de magnésium avec du sable fin et sec dans la proportion correspondant à Si Mg^2 (10). Winkler a combiné directement le silicium et le magnésium en chauffant un mélange intime des deux corps bien pulvérisés, dans un courant d'hydrogène; il aurait obtenu Si Mg^3 . Vigouroux, en chauffant au four électrique un mélange des deux corps simples, a obtenu un culot métallique, bleuâtre constitué par du siliciure de magnésium empâté de cristaux de silicium et de siliciure de carbone (11). Enfin, Lebeau et Bossuet ont montré que l'examen métallographique d'alliages de magnésium et de silicium en quantités croissantes, permet de constater l'existence d'un seul composé. Celui-ci est assez abondant quand le silicium est voisin de 6 à 8 %; il atteint son maximum lorsque la proportion de ce dernier corps égale 40 %.

Pour séparer le siliciure de magnésium de l'excès de magnésium, ils emploient un élégant procédé emprunté aux chimistes organiciens : le magnésium libre fut engagé à l'état de composé organo-magnésien, par l'action de l'iodure d'éthyle, en présence d'éther anhydre. Quand le magnésium est dissous, on lave à l'éther anhydre et on isole des cristaux brillants octaédriques qui sont d'un bleu ardoise par réflexion et bruns par transparence. Leur composition correspond à Si Mg^3 . Dans l'hydrogène, vers 1100° à 1200°, ce siliciure de magnésium se dissocie en magnésium volatil et silicium fixe (12).

Des récents travaux d'analyse thermique de Vogel (13) établissent que le silicium et le magnésium se dissolvent mutuellement à l'état liquide et en toutes proportions; entre 42 et 96 % de magnésium, il cristallise un composé de formule Si Mg^2 . Ce dernier se présente sous la forme d'un conglomerat très friable de cristaux bleu pâle, durs et très fragiles; il est attaqué lentement par l'acide sulfurique et par l'acide nitrique concentrés. Les acides dilués l'attaquent plus rapidement avec un dégagement d'hydrogène que ne donne pas l'acide chlorhydrique concentré qui produit de l'hydrogène silicié spontanément inflammable. Moissan et Smiles ont étudié l'action de l'acide chlorhydrique sur le siliciure de magnésium : les gaz qui se dégagent sont mélangés d'hydrogène. Si la densité de l'acide est égale à 1,19, le produit est spontanément inflammable, tandis que si la densité est égale à 1,12, les produits ne s'enflamment

plus. L'inflammation à l'air est due à la présence de l'hydrure Si^2H^2 (Moissan et Smiles) (14).

ACTION DU CARBURE DE SILICIUM SUR LA MAGNÉSIE. — Le mélange initial était composé de :

1 mol. de carbure de silicium à 99 % .	40,7
1 — de magnésie calcinée pure. . .	40,4
	81,1

Ce mélange fut chauffé à 1740° pendant 10 minutes. Il n'y eut aucune réaction commençante, puisque les cristaux de carbure de silicium étaient parfaitement intacts au milieu de la magnésie qui avait gardé sa couleur blanche : au microscope, cette magnésie avait l'aspect saccaroïde, par suite de la haute température atteinte. A la surface du mélange, les gaz ayant oxydé le carbure de silicium, il s'est formé une mince couche de silicate de magnésie fondu.

(1) Moissan, *Traité de Chim. min.* (2), II, p. 402, 1904. — (2) Ditte, *Leçons sur les métaux*, II, p. 4, 1891. — (3) Id., *Introduction à l'étude des métaux*, p. 367, 1902. — (4) Vigouroux, *Ann. Chim. Phys.* (7), 12, p. 153, 1897. — (5) Woehler, *Ann. Chem. Pharm. Liebig.*, CVII, p. 413, 1858; *Ann. Chim. Phys.* (3), LIV, p. 248, 1858. — (6) Geuther, *Berichte der Deutschen Chem. Gesell.*, XXIII, p. 2651, 1890; *Journ. für Prakt. Chem.*, XCV, p. 425, 1865. — (7) Warren, *The Chemical News and Journ. of Phys. Science*, LVIII, p. 215, 1888. — (8) Phipson, *Proceedings of the Royal Sy of London*, XIII, p. 217, 1867; *Jahres-Bericht. über die Fortschritte der Chemie u. Verwandter Theile anderer Wissenschaften*, begründet von Liebig U. Kopp, Giessen, p. 192, 1864. — (9) Parkinson, *The American Journ. of Science and Arts*, Silliman (2), V, p. 127, 147, 309, 1867. — (10) Gattermann, *Berichte der Deutschen Chem. Gesell.*, XXII, p. 186, 1889. — (11) Vigouroux, *Ann. Chim. Phys.* (7), XII, p. 1, 1897. — (12) Lebeau et Bossuet, *Revue de Métallurgie*, III, p. 273, 1909. — (13) Vogel, *Zeits. für anorg. Chemie*. Travaux Laboratoire Tammann, LXI, p. 46, 53, 1909; Portevin, *Revue de Métallurgie*, IX, p. 957, 1909. — (14) Moissan, *Traité de Chimie min.*, III, p. 962, 1904.

Action du carbure de silicium sur l'oxyde de manganèse.

Historique des siliciures de manganèse. — Le silicium se combine directement au manganèse (1), et donne des siliciures cristallisés (2). Woehler a préparé divers échantillons de manganèse siliicié, titrant de 1 à 6 % de silicium, en réduisant, dans un creuset en argile réfractaire, du chlorure de manganèse par le sodium, en présence de fluorure de calcium (3). Le silicium introduit dans la manganèse, par ce procédé, provenait du silicate d'alumine plus ou moins riche en silice libre, qui constituait la pâte du creuset, et probablement aussi, du fluorure de calcium. En présence de ce résultat, Woehler chercha à préparer un composé défini de silicium et de manganèse, en réduisant, par le sodium, du chlorure de manganèse en mélange avec de la silice libre. Il obtint ainsi des culots métalliques titrant de 6 à 13 % de silicium et il signala un siliciure de manganèse cristallisé en prismes, qui répondait à la formule Si Mn^2 , et qui d'ailleurs n'a jamais pu être reproduit depuis (3).

C'est à Lebeau que l'on doit de connaître exactement les différents siliciures de manganèse, ainsi que leurs propriétés ; il entreprit, en effet, toute une suite de recherches méthodiques qui confirmèrent certains travaux antérieurs et conclurent à l'existence des siliciures suivants : Si Mn^2 , Si Mn , $\text{Si}^2 \text{Mn}$.

Si Mn². — Ce siliciure a été préparé de plusieurs façons par Vigouroux, soit en combinant directement le silicium et le manganèse, à la température du four électrique, soit en réduisant, dans un courant d'hydrogène, de l'oxyde de manganèse par du silicium, soit, enfin, en réduisant, au four électrique, un mélange de silice et d'oxyde de manganèse par du carbone (4). Matignon a préparé Si Mn² en réduisant au four Perrot, par de l'aluminium un mélange de bioxyde de manganèse et de silice (5). Lebeau obtint ce siliciure en chauffant au four électrique un cupro-manganèse à 23,35 % de manganèse en présence d'une petite quantité de silicium cristallisé ; ou encore, en réduisant, par le sodium, un mélange de fluosilicate et d'oxyde salin de manganèse que l'on projette dans un creuset d'argile chauffé au rouge, dans un four Perrot (6). Les culots métalliques préparés par l'un ou l'autre moyen, abandonnent le siliciure cristallisé, après un traitement alterné à l'acide nitrique dilué de son volume d'eau et à la lessive de soude ordinaire étendue au 1/10. Enfin, Vigouroux a préparé Si Mn² en réduisant aussi un mélange de silice et d'oxyde brun de manganèse par de l'aluminium ; le culot concassé et traité par de l'acide chlorhydrique à 2 % laisse un résidu de petits cristaux, la silice en est éliminée par un traitement à l'acide fluorhydrique très dilué (7). Le siliciure de manganèse Si Mn² se présente sous la forme de beaux cristaux d'apparence quadratique, de densité égale à 6,25 à 15° ; il serait moins facilement attaqué par les acides que le siliciure de manganèse de même formule préparé par les procédés de Vigouroux (6).

Si² Mn³. — Gin a signalé l'existence d'un siliciure de manganèse, obtenu par réduction de la rhodonite au four électrique, et dont voici l'analyse :

Manganèse	68,64	69,26
Silicium	25,02	25,51
Fer	4,40	3,18
Carbone	0,16 %	0,18 %

Ce siliciure est constitué par de beaux cristaux prismatiques droits, qui atteignent 5 cm. de long, et qui sont doués d'un éclat brillant et gras. Ce siliciure est très fragile, il raye le verre mais pas le corindon, sa densité à 15° est égale à 6,05 et son point de fusion est compris entre 1250° et 1300°. Il est attaqué, avec incandescence, au rouge par le chlore et lentement par l'acide chlorhydrique gazeux. A la température ordinaire, l'oxygène n'agit pas sur lui, mais vers 500°, il se produit des irisations à la surface des cristaux. L'eau ne l'oxyde que superficiellement au rouge vif. L'acide sulfurique est sans action, mais l'eau régale, l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, en solution, le décomposent à chaud et l'acide fluorhydrique à froid. Enfin la potasse, les carbonates alcalins fondus, le mélange de carbonate et de nitrate de potasse, en fusion, l'attaquent avec énergie (8). Lebeau n'admet pas, avec quelque raison, l'existence de ce composé, car dans un mélange de corps contenant 5 % d'impuretés, aussi complexe, il est difficile d'établir, sans une analyse immédiate, comment se trouve réparti le silicium ; il estime donc que ce composé, qu'il n'a pas trouvé au cours de ses recherches méthodiques sur les siliciures de manganèse, est constitué plutôt par du silicium Si Mn² impur (9).

Si Mn. — Carnot et Goutal, en traitant par de l'acide sulfurique étendu, à l'abri de l'air, des fontes ordinaires contenant un peu de manganèse, ont isolé un composé amorphe, répondant sensiblement à la formule de Si Mn (10). Lebeau a préparé ce siliciure, dans les mêmes conditions que Si Mn², mais en modifiant simplement les proportions des corps à faire réagir (6). Enfin, Matignon, en partant de proportions

différentes de celles qu'il avait employées pour obtenir Si Mn^2 , a préparé Si Mn par aluminothermie (5). Ce siliciure de manganèse est constitué par de beaux cristaux octaédriques, brillants, de densité égale à 5,90 à 15°, sa dureté est supérieure à celle du siliciure Si Mn^2 ; il raye, en effet, la topaze, mais pas le corindon. Les halogènes seuls l'attaquent facilement; par contre, l'oxygène et l'eau ne l'attaquent d'une manière visible qu'au-dessus de 1.000°. Le carbone réagit sur ce siliciure fondu, en donnant du siliciure de carbone et du manganèse. Des proportions croissantes de silicium donnent, tout d'abord, un mélange de ce corps avec un siliciure devenu plus riche lui-même, puis finalement un alliage fondu, dans lequel du silicium se dissout en grande quantité. Ce siliciure Si Mn est facilement attaqué par les hydracides gazeux; par contre, l'acide chlorhydrique concentré et bouillant l'attaque superficiellement et lentement: cette propriété peut servir à séparer le composé Si Mn du composé Si Mn^2 qui est plus rapidement dissous. Les acides nitrique, sulfurique, concentrés ou étendus sont sans action à chaud comme à froid (6).

$\text{Si}^2 \text{ Mn}$. — En réduisant au four électrique un mélange de quartz et d'oxyde de manganèse, de chaux et de charbon, de Chalmot a obtenu un produit brut, dans lequel il a signalé l'existence d'un siliciure $\text{Si}^2 \text{ Mn}$ (11). Lebeau a pu préparer de la même manière que les autres siliciures ce composé, à la seule condition d'augmenter considérablement la proportion de silicium. Les culots produits contenaient en effet:

Silicium	80,43
Manganèse	3,25
Cuivre	14,90 %

Un traitement à l'acide nitrique et à la lessive de soude permet d'en tirer une petite quantité d'un composé cristallin homogène (6).

Enfin, Matignon a préparé $\text{Si}^2 \text{ Mn}$ par le même procédé aluminothermique, qui lui avait déjà donné les autres siliciures en modifiant simplement les proportions des corps à faire réagir (5). Le siliciure $\text{Si}^2 \text{ Mn}$ est constitué par des cristaux assez petits, couleur gris foncé, d'apparence octaédrique, et dont la densité est 5,24 à 13°. Ces cristaux sont inattaquables par les acides nitrique et chlorhydrique; par contre, l'acide fluorhydrique le dissout facilement même à froid. Les alcalis concentrés le décomposent très rapidement (6).

Doerinckel a étudié, par l'analyse thermique, les différentes combinaisons du silicium et du manganèse, il a reconnu l'existence de deux composés définis Si Mn^2 et Si Mn . Il a constaté de plus que, pour des teneurs en silicium un peu supérieures à Si Mn , il apparaît sur des échantillons polis, de belles cannelures parallèles appartenant à un élément structural qui occupe presque toute la surface de l'échantillon pour une teneur de 45 % de silicium. On rencontre ce même élément cannelé à côté des cristaux primaires de silicium dans tous les polissages d'échantillons contenant de 50 à 100 % de silicium. Doerinckel n'a pu déterminer sa composition en s'appuyant sur l'analyse thermique; ce constituant cannelé doit se former à partir du liquide, car sa proportion ne subit pas de variation dans l'alliage à 45 % de silicium qui a été réchauffé à 1.120°; ces cannelures ne sont d'ailleurs visibles qu'à un très fort grossissement (12).

Parmi les alliages complexes dans lesquels rentrent du manganèse et du silicium, il faut citer: 1° un ferro-manganèse-silicium, bien cristallisé, qui a été signalé par Mallard et dont voici la composition:

Silicium.	41	
Manganèse	21	
Fer	66	
Carbone	2 %	
	100	(13)

Cet alliage appartient au groupe des « silicospiegels »; 2° un alliage industriel que l'usine de Rochefort-sur-Mayenne prépare actuellement au four électrique, et dont la composition oscille entre :

Silicium	25 à 33	
Manganèse	75 à 67	
	100 %	(14) (15)

Cet alliage est vraisemblablement constitué par du siliciure de manganèse Si Mn^2 impur, dans le premier cas, et par du siliciure Si Mn , dans le second cas. Cet alliage est utilisé dans la fabrication des aciers entra-doux. Des alliages analogues sont destinés au même but, mais leur complexité même fait que l'on ignore jusqu'ici quelle est la relation existant entre le silicium et le manganèse. Ce sont : d'abord, un mangano-siliciure d'aluminium, fabriqué par la « Néo-Métallurgie », et qui contient :

Silicium	35	
Manganèse.	45	
Aluminium	20	
Carbone	0,2 au maximum.	
	100,2 %	(15)

il est vraisemblable, toutefois, d'admettre que cet alliage appartient à la série des « silico-aluminures » découverts par Vigouroux (16). Ensuite, un ferro-manganèse-silico-aluminium, qui aurait été introduit avec succès dans des fonderies américaines et dont la composition n'a pas été indiquée (17).

Les débouchés offerts à ces composés nouveaux sont encore restreints et jusqu'ici les seuls alliages manganosiliciés qui soient employés par la grosse métallurgie, en quantités importantes, sont les « silicospiegels », c'est-à-dire des alliages de silicium et manganèse et de fer. Il est intéressant d'examiner sous quelle forme de combinaisons, dans quelle situation de relation, le silicium se trouve vis-à-vis du manganèse dans un de ces alliages ternaires, afin de voir s'ils dérivent réellement d'une combinaison de silicium et de manganèse? On constate, tout d'abord, dans certains alliages ferreux, la présence de composés qui paraissent dans une certaine mesure dépendre des proportions des constituants de l'alliage. Car, en premier lieu, dans un ferromanganèse, peu riche en silicium, Carnot et Goutal ont pu mettre en évidence certaines parties, relativement pauvres en manganèse, qui sont beaucoup plus riches en silicium et en fer que l'ensemble du métal. Ces parties, attirables à l'aimant, sont constituées par du siliciure de fer, Si Fe^2 , le même qui avait été précédemment isolé de ferrosiliciums pauvres en manganèse (10). En second lieu, dans les résidus d'attaque d'une fonte ordinaire, contenant un peu de manganèse, ces mêmes chimistes ont reconnu l'existence d'une petite quantité de siliciure de manganèse auquel ils ont attribué la formule Si Mn , et qui ne correspond, d'ailleurs, qu'à une faible partie du silicium contenu dans la fonte (10). En troisième lieu, ils ont pu isoler d'un silicospiegel contenant 12 % de silicium et 20 % de manganèse, un siliciure double de fer et de manganèse, dont la formule est Si M^2 et dans laquelle M^2 représente la somme du fer et du

manganèse. Ils ont constaté de plus que la présence d'une proportion importante de manganèse semble devoir entraîner une modification très marquée dans la composition du siliciure métallique : tout le silicium semble passer alors à l'état de siliciure de manganèse (10).

Troost et Hautefeuille ont fait l'étude calorimétrique de différents composés de manganèse et de silicium, titrant 8 à 12 % de silicium ; ils ont conclu de leurs travaux que les phénomènes thermiques qui se produisent, lors de l'attaque de ces siliciures par le chlorure mercurique humide, étaient comparables à ceux qui se produisaient avec les carbures de manganèse ; que le silicium et le manganèse se combinaient en dégageant une quantité notable de chaleur qui leur assurait de ce fait une grande stabilité alors qu'au contraire, les mêmes recherches, effectuées sur différents siliciures de fer semblaient démontrer que l'union du fer et du silicium cristallisé ne dégageait qu'une quantité de chaleur sensiblement nulle, pour les proportions de siliciures qui existent dans les produits métallurgiques, et que le fer se conduisait, vis-à-vis du silicium et du carbone, comme un simple solvant (18).

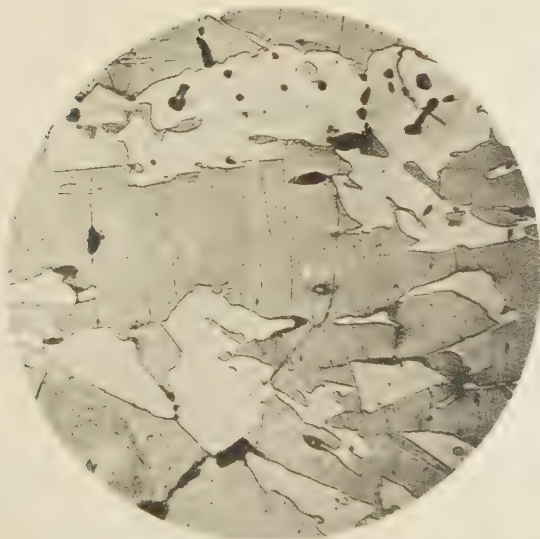
Dans un silicospiegel, lorsque la proportion de silicium descend au-dessous de 10 %, le carbone est à peu près entièrement combiné ; c'est la raison pour laquelle, dans les ferromanganèses on trouve la cassure caractéristique des fontes blanches à carbone combiné, même quand la teneur en silicium atteint 2 à 5 % (19). Le tableau suivant montre l'action du silicium sur le carbone total d'un ferromanganèse :

Manganèse . .	80,40	80,80	80,75	81,40	79,80	81,00	81,00	80,80
Silicium . . .	0,14	0,25	0,28	0,49	0,60	0,79	1,20	2,10
Carbone . . .	7,20	6,96	6,81	6,74	6,55	6,33	6,20	5,85 (20)

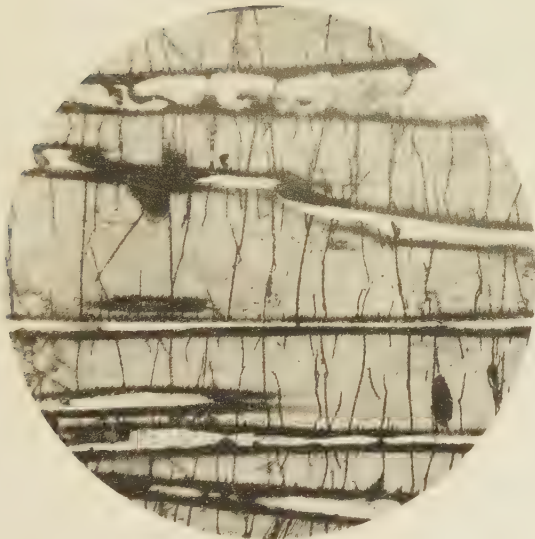
Lorsqu'au contraire, la teneur en silicium dépasse 10 %, le carbone devient de plus en plus graphitique, jusqu'à ce qu'il atteigne 16 à 18 % ; à partir de ce moment le carbone n'est plus combiné, il est entièrement graphitique (17).

La fabrication industrielle des silicospiegels fut entreprise, pour la première fois, au haut-fourneau, en 1875, par Pourcel, en vue d'améliorer les moulages d'aciers qui possédaient un faible allongement ; les résultats obtenus couronnèrent amplement les recherches effectuées, qui furent d'ailleurs longues et délicates. En effet, la fabrication, au haut-fourneau, du silicospiegel comporte de grandes difficultés, qui résultent des conditions opposées qu'il est nécessaire d'observer pour préparer séparément le ferrosilicium et le ferromanganèse. On sait que, d'une part, pour préparer un ferromanganèse renfermant une proportion notable de manganèse, il est nécessaire de traiter un minerai contenant un minimum de silice en présence d'un fondant ultrabasique ; que, d'autre part, pour préparer un ferrosilicium renfermant une proportion notable de silicium, il faut traiter un minerai siliceux, en présence d'un lit de fusion alumineux, et aussi peu basique que possible. Aussi, n'arrive-t-on à fabriquer le silicospiegel qu'en observant des conditions moyennes et en consentant à de grandes pertes de manganèse par volatilité, qui nécessitent la présence d'un excès de ce métal dans le lit de fusion, et en marchant enfin, avec un excès de combustible, en allure extrêmement chaude ; cette condition-ci est d'ailleurs la seule qui soit commune aux deux procédés de fabrication de ferromanganèse et de ferrosilicium (21) (22).

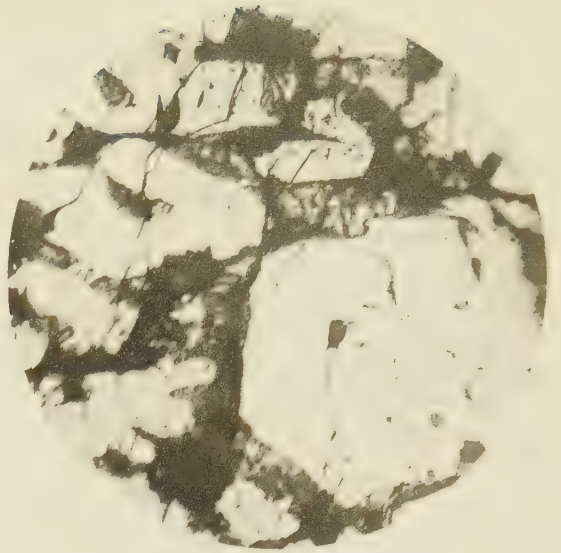
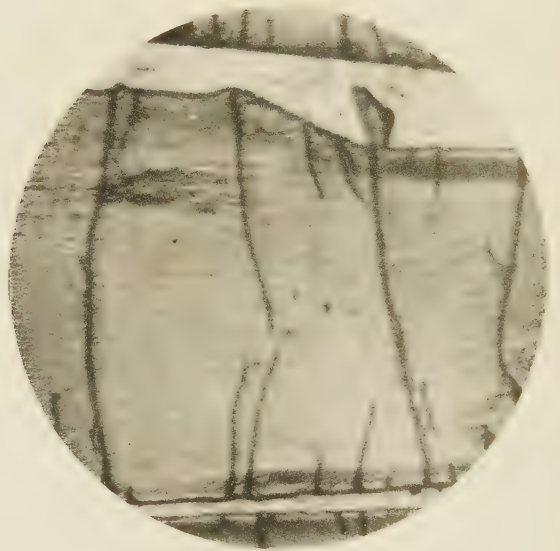
Parmi les silicospiegels fabriqués au haut-fourneau, les types les plus communément employés se rapprochent des proportions suivantes :



Attaque normale



Attaque forte



Si = 26.22
Mn = 72.8
Fe = 0.2
C = 0.63
— 99.85 %

Si = 25.38 Mn = 72.2 Fe = 1.5 C = 0.26 || 99.34 %

Manganèse.	20
Silicium	8 à 12 exceptionnellement 20 %
Carbone	2 à 2,5
Fer	Différence à 100 (20)

Voici de plus quelques types de silicospiegels préparés par « The Darwen and Mostyn Iron Co », qui sont d'ailleurs très voisins des proportions ci-dessus :

Manganèse.	20,50	18,90	20,39	20,87
Silicium	9,45	11,80	13,21	14,23
Carbone.	1,05	1,89	1,51	1,39 (17)
Fer	Différence à 100.			

Le four électrique a permis, depuis quelques années, de préparer des silicospiegels beaucoup plus purs et plus riches en silicium ; ces alliages, sous une même masse, contiennent une proportion plus grande de matière active et sont appelés à supplanter, dans un temps plus ou moins long, les silicospiegels fabriqués au haut-fourneau. La fabrication électrique des silicospiegels s'effectue généralement en deux phases et au moyen de deux types différents de fours : d'une part, on prépare dans un four à arc du ferrosilicium et, d'autre part, dans un four à résistance, du ferromanganèse. Les alliages coulés, chacun dans une poche tarée, sont réunis dans une troisième poche plus grande, où s'effectue la réaction du ferrosilicium, plus ou moins riche en silicium libre, sur le ferromanganèse plus ou moins riche en carbure de manganèse. Le carbone libéré monte, sous forme de graphite, à la surface du bain métallique, sur laquelle il forme une couche veloutée superbe, que l'on enlève, après refroidissement, par un simple balayage (21). Pendant quelque temps, la volatilisation du manganèse a été un obstacle à la fabrication économique de ces produits, mais Keller tourna cette difficulté de la manière suivante : Le lit de fusion fut constitué par du carbone, de la silice et du minerai de manganèse, en proportions calculées pour donner un produit titrant seulement 10 à 12 % de silicium ; à un tel produit, n'exigeant pas une température aussi élevée que celle qu'il serait nécessaire d'atteindre pour une teneur plus élevée en silicium, correspond en effet une diminution de pertes de manganèse par volatilisation ; la teneur élevée en silicium que doit posséder finalement le silicospiegel, est rétablie par une addition d'un ferrosilicium dans le lit de fusion. On prépare, ainsi, des silicospiegels titrant :

Silicium	22 à 24
Manganèse.	38 40
Fer	Différence à 100.

L'usine de Livet fabrique les silicospiegels suivants :

Silicium.	10	10	18	25	42
Manganèse	40	46	40	45	28
Fer	Différence à 100.				

La « Néo-Métallurgie » fabrique un siliciure de manganèse ne contenant pas de fer :

Silicium	25
Manganèse.	75
Carbone	0,2 à 0,5
	100,2 à 5 %

La Société d'Ugine prépare un alliage titrant :

Silicium	19,20
Manganèse	74,25
Fer	2,33
Carbone	1,25 %

Enfin, en Angleterre, Blackwell and Son, de Liverpool, préparent couramment, au four électrique, des silicospiegels contenant :

Silicium.	21	21	24,25	24,70	25
Manganèse	38	51	73,50	74,20	55
Carbone.	"	"	0,65	0,30	" (17)

Les silicospiegels sont employés dans les fonderies pour supprimer les soufflures qui se produisent dans les aciers à mouler; dans ce but, ils sont même préférés aux ferrosiliciums. Une addition de silicospiegels, dans une fonte liquide, produit d'autant plus d'effet sur la qualité à venir du métal, que la fonte est à une température plus élevée, et qu'elle est fondue, par suite, dans le haut-fourneau, au lieu du cubilot. Indépendamment de l'influence réductrice que possède le manganèse et surtout le silicium, sur les gaz et sur les oxydes métalliques en solution dans le métal, le manganèse augmenterait la résistance de la fonte, même lorsqu'elle possède primitivement une teneur trop élevée en soufre (17).

L'action du silicium et du manganèse sur la transformation du carbone en graphite, dans les fontes, présente des caractères tout à fait différents; en effet, le manganèse ne réagit sur le carbone que par l'intermédiaire du silicium, qu'il protège de l'oxydation lors de la fusion du métal, vraisemblablement parce qu'il entre en combinaison avec lui à l'état de siliciure de manganèse, plus difficilement oxydable que le silicium et le manganèse séparément; il en résulte qu'une fonte riche en siliciure de manganèse peut-être refondue plusieurs fois, sans risquer de devenir blanche, comme le devient une autre fonte qui possède la même teneur en silicium, mais qui est plus pauvre en manganèse (23). Telle est la raison pour laquelle des fontes pauvres en siliciure de manganèse sont inutilisables par le recuit : ce recuit peut bien les adoucir, mais ne leur confèrera pas de ténacité (24).

Aciers au manganèse-silicium. — A l'heure actuelle, il n'entre dans leur composition qu'une faible proportion de siliciure de manganèse, ajoutée sous la forme de silicospiegel dans le bain métallique, un peu avant la coulée, et leur composition moyenne est très voisine de celle des aciers supérieurs à ressort avec un pourcentage de manganèse peut-être un peu plus élevé. Ils donnent de bons résultats, notamment comme engrenages et comme ressorts. Les Aciéries de la Marine ont communiqué les renseignements suivants sur les aciers mangano-siliceux :

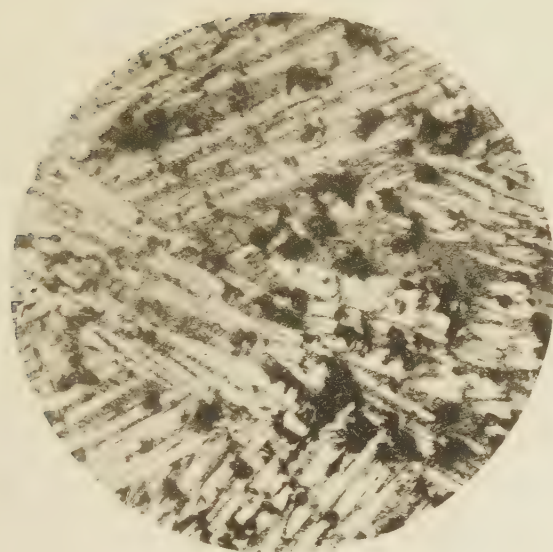
		Trempés et revenus
R	80	150
E	52	140
A %	16	6

Enfin, la Société française de Constructions mécaniques donne les renseignements suivants sur un acier analogue, trempé à 850°-880° et revenu à

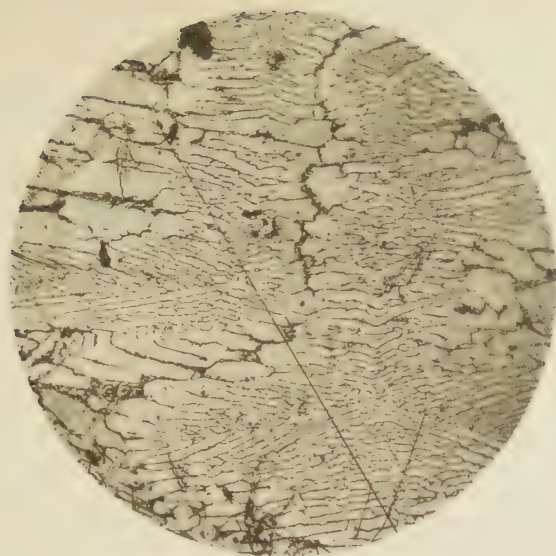
500°	R	130	R; au choi	9 kgm.
595°	R	95		10
710°-760°	R	75		16. (25) (26)



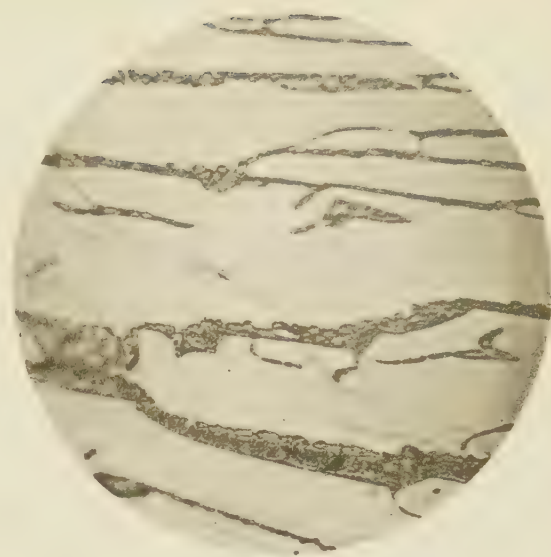
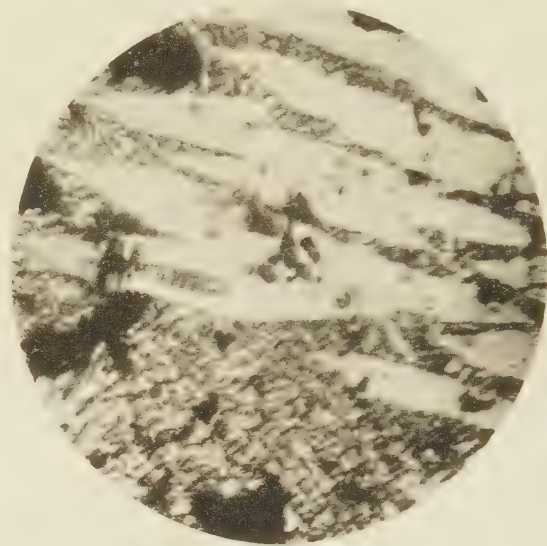
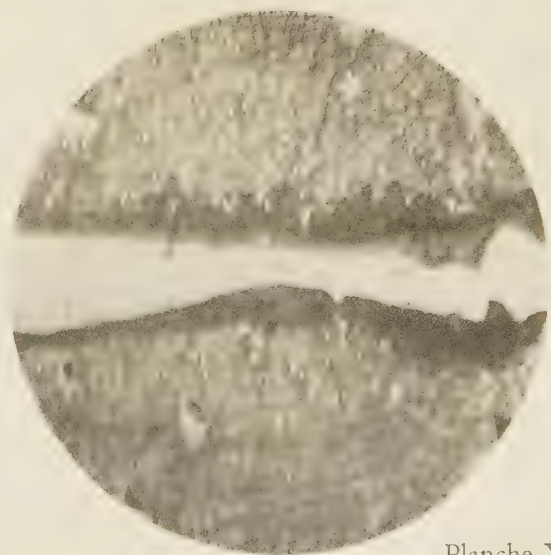
Si = 24.16 Mn = 74.4 Fe = 0.2 C = 0.62 || 99.38 %



Si = 19.55 Mn = 68.0 Fe = 11.6 C = 0.65 || 99.80 %



Si = 9.94 Mn = 84.3 Fe = 4.6 C = 3.06 || 98.90 %



ACTION DU CARBURE DE SILICIUM SUR L'OXYDE DE MANGANÈSE. — *Expériences effectuées en vue de produire le siliciure Si Mn.* — Le mélange initial était constitué par :

3 mol. de carbure de silicium à 99,2 %	122,1
3 — de bioxyde de manganèse pur.	261,0
2 at. de carbone à 94 %	25,5
Chaux et magnésie	4
	412,6

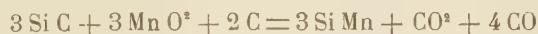
Dans les trois expériences qui furent effectuées avec ce mélange, un dégagement d'oxyde de carbone fut toujours constaté à 1360°, accompagné par l'apparition de petites sphérules cassantes de siliciure de manganèse ; après chauffage identique jusqu'à 1550°, les trois culots couleur blanc gris, bien homogènes, possédant une retassure remplie de cristaux prismatiques cannelés, possédaient la composition suivante :

				Calcul théorique.
Silicium. . . .	24,16	25,38	26,22	34,0
Manganèse. . .	74,4	72,2	72,8	65,9
Fer	0,2	1,5	0,2	
Carbone	0,62	0,26	0,63	
	99,38	99,34	99,85	99,9 %

Avec ce mélange initial je n'ai pu, soit en modifiant la vitesse de chauffage, soit en supprimant toute addition de fondant supplémentaire, obtenir une teneur en silicium plus voisine de 34 % que celle de 26,22 % ; il s'en suit que la réaction du carbure de silicium sur l'oxyde de manganèse est beaucoup plus voisine de l'équation suivante :



à laquelle correspond, pour l'alliage, une teneur de 27,2 % de silicium, qu'elle n'est voisine de la réaction suivante :



L'examen métallographique, après attaque à l'eau régale avec perchlorure de fer suivie d'un lavage au fluorure d'ammonium, montre dans l'alliage à 24,16 % de longs cristaux blancs de Si Mn² entourés d'une solution solide (planche XXIV, p. 80 *bis*).

Dans l'alliage à 25,38 % on distingue nettement de grands cristaux à section polygonale de Si Mn² entourés d'eutectique de Si Mn² + Si Mn (planche XXIII, p. 78 *bis*).

Dans l'alliage à 26,22 %, la proportion des cristaux de Si Mn² diminue, ce composé apparaît en effet sous forme de grands lambeaux gris blanc, se détachant sur un fond de Si Mn. Une attaque prolongée laisse apparaître ce fond de

Si Mn comme un composé défini; il faut remarquer dans ce dernier de nombreux plans de clivage orientés parallèlement et qui respectent les cristaux blancs de Si Mn²; pour cette durée d'attaque, les cristaux blancs de Si Mn² commencent eux aussi à être corrodés (planche XXIII, p 78 ^{bis}).

Après refroidissement de l'alliage à 25,38 % de silicium qui n'avait pas reçu de fondant supplémentaire, j'ai trouvé dans une espèce de fritte surmontant le culot formé, un bouton assez gros de siliciure de manganèse dont l'aspect physique différait sensiblement du culot lui-même, l'analyse lui a assigné la composition suivante :

Silicium	9,94
Manganèse	84,3
Fer	1,60
Carbone	3,06
	98,90 %

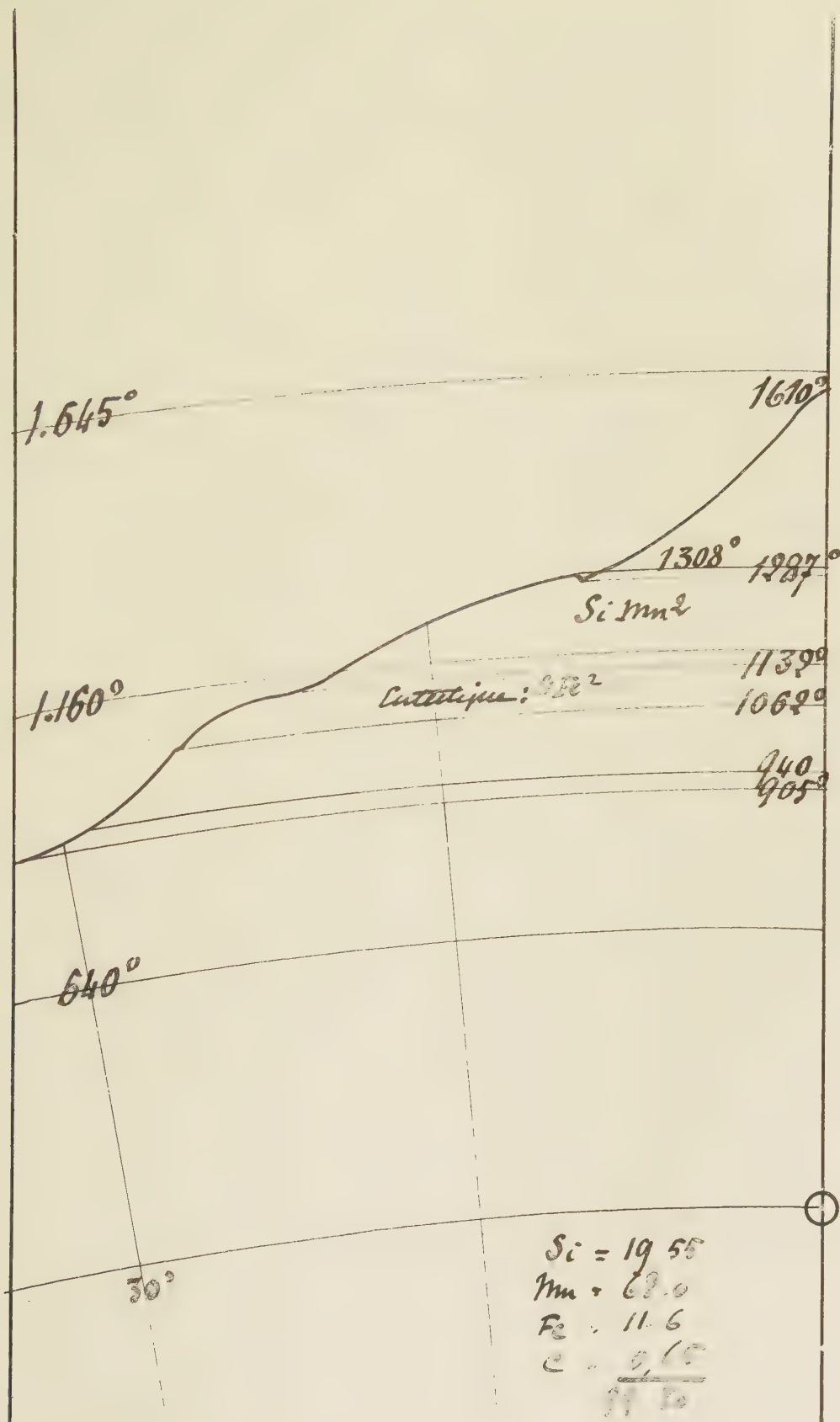
Lors du polissage à l'alumine, l'eau attaqua ce culot en dégageant une odeur de carbure d'hydrogène, qui alla s'accroissant par l'attaque à l'eau régale et perchlorure de fer. L'examen métallographique ne révèle pas trace de graphite libre; la micrographie, prise sur la partie la plus homogène de l'alliage, montre du siliciure de manganèse tendant à prendre la forme cristalline et entouré, dans les joints, par du carbure de manganèse avec lequel il forme un eutectique (planche XXIV, p. 80 ^{bis}).

Expériences faites en vue de reproduire le siliciure Si Mn². — Le mélange initial correspondait à :

1 mol. de carbure de silicium industriel à 86 % . .	46,5
2 — de bioxyde de manganèse industriel à 90 % . .	193,3
3 at. de charbon de bois à 73,5 %	38
Chaux et magnésie	2
Marne argileuse	10
	289,8

Ce mélange, pressé en briquettes, fut chauffé au creuset de fonderie dans deux opérations différentes jusqu'à une même température de 1500°; entre 800° et 900°, il y eut un premier dégagement tumultueux de gaz, qui fut suivi d'un second dégagement gazeux vers 1360°. L'alliage, coulé en deux lingots de 5 kg. environ chacun, était très cassant, cristallisé en aiguilles prismatiques et sa composition était la suivante :

		Calcul théorique.	
Silicium	19,55	19,21	20,5
Manganèse . . .	68	67,1	79,4
Fer.	11,6	12,5	
Carbone	0,65	0,52	
	99,80	99,33	99,9 %



L'examen métallographique du plus riche en silicium de ces deux alliages, après attaque à l'eau régale avec perchlorure de fer montre de grands cristaux primaires blancs de Si Mn^3 orientés suivant trois directions et entourés d'un eutectique contenant du siliciure de fer et du fer.

La courbe de refroidissement de cet alliage chauffé jusqu'à 1610° indique un premier point de recalescence à 1287° , température de cristallisation commençante de Si Mn^3 , puis à 1132° commencement de solidification de l'eutectique; enfin, à 1062° existe un palier extrêmement petit (planche XXV, p. 82^{bis}).

(1) Ditte, *Leçons sur les métaux*, I, p. 148, 1891; Moissan, *Traité de Chimie minér.* (4), I, p. 492, 1905. — (2) Ditte, *Introduc. à l'étude des métaux*, p. 302, 1902. — (3) Woehler, *Chemisches Central Blatt*, I, p. 267, 1857. — (4) Vigouroux, *C. R.*, CXXI, p. 771, 1895; *Ann. Chim. Phys.* (7), XII, p. 153, 1897. — (5) Matignon, *Cours au Collège de France*, 1899-1900, 1902-1903; *C. R.*, CXLI, p. 190, 1905. — (6) Lebeau, *C. R.*, CXXXVI, p. 231, 1903; *Ann. Chim. Phys.* (8), I, p. 553, 1904. — (7) Vigouroux, *C. R.*, CXLI, p. 722, 1905. — (8) Gin, *C. R.*, CXLIII, p. 1229, 1906. — (9) *Journal du Four électrique et de l'Électrolyse*, CCLII, p. 3, 1907. — (10) Carnot et Goutal, *Ann. des Mines* (9), XVIII, p. 271, 1900. — (11) De Chalmot, *American Chemical Journ.*, XVIII, p. 536, 1896. — (12) Doerincel, *Zeits. für Anorg. Chem.*, L, p. 117, 126, 1906; Portevin, *Revue de Métallurgie*, octobre 1908. — (13) Mallard, *Bull. Soc. Chim.*, XII, p. 421, 1889. — (14) Matignon, *Électrometallurgie des fers, fontes, aciers*, p. 12, 1906. — (15) Guillet, *Alliages métalliques*, p. 437, 1906. — (16) Vigouroux, *C. R.*, CXLI, p. 951, 1905. — (17) E. Houghton, *Journ. du Four élect. et de l'Électrolyse*, *Alliage ferreux*, CCLXXI, p. 1, 1907. — (18) Troost et Hautefeuille, *C. R.*, LXXXI, p. 264, 1875. — (19) Moissan, *Traité de Chim. minérale* (4), I, p. 469, 1905. — (20) Extrait du Mémoire de T. E. Holgate, de Darwen, 1883, cité par Houghton (17). — (21) Guillet, *Alliages métalliques*, p. 417, 1906. — (22) L. Gages, *Alliages métalliques*, p. 14. — (23) Wagner, Fisher, Gautier, *Traité de Chimie industrielle*, I, p. 258, 1901. — (24) Chabrie, *Chimie appliquée*, I, p. 394, 1905. — (25) Guillet, *Alliages métalliques*, p. 394, 1906. — (26) Id., *Revue de Métallurgie*, p. 643, 1904.

Action du carbure de silicium sur l'oxyde de molybdène.

Historique des siliciures de molybdène. — Il existe, à l'heure actuelle, deux siliciures de molybdène, ce sont le sesquisiliciure et le bisiliciure :

Le sesquisiliciure de molybdène, Mo^2Si^3 se présente, par fusion au four électrique, d'un mélange de silicium et de molybdène (1) sous la forme d'un produit cristallisé infusible à la température du chalumeau oxyhydrique (2). Vigouroux, en fondant au four électrique, avec un courant de 1000 amp. sous 50 volts, un mélange de silicium et de bioxyde de molybdène et d'anhydride molybdique, contenu dans un creuset de charbon de cornue, obtint également une masse métallique. Pour en isoler le siliciure, il se servit de cette masse comme de cathode, dans l'électrolyse d'acide chlorhydrique concentré (3). A 300° ce siliciure brûle avec incandescence dans le chlore, en donnant du tétrachlorure de silicium et du pentachlorure de molybdène.

Le bisiliciure de molybdène fut préparé en chauffant, au four électrique, par un courant de 800 amp. sous 50 volts, un mélange de siliciure de cuivre et de molybdène amorphe. Defacqz obtint ainsi un culot gris d'acier parfaitement fondu et assez fragile. Un traitement alterné à l'acide azotique et à la soude étendus, puis à l'acide chlorhydrique et fluorhydrique, lui a permis d'isoler le bisiliciure MoSi_2 . Ce sont des cristaux aciculaires octaédriques, de densité égale à 6,2 à 0° , ils ne sont pas magnétiques. Le chlore les attaque à 350° - 400° , en donnant du tétrachlorure de silicium et du pentachlorure de molybdène. Ce siliciure est inaltéré par un chauffage à

l'air, à la température du chalumeau. Les acides concentrés, y compris l'acide fluorhydrique sont sans action, mais le mélange d'acide nitrique et fluorhydrique à la température du bain-marie, le dissout facilement. Les alcalis fondus, ainsi que le sels oxydants l'attaquent rapidement; le bisulfate est sans action (4).

ACTION DU CARBURE DE SILICIUM SUR L'OXYDE DE MOLYBDÈNE. — Le mélange initial était composé de :

1 mol. de carbure de silicium à 99,2 %	40,7
2 — de trioxyde de molybdène pur.	144
3 at. de carbone à 94 %	25,6
Chaux et magnésie	2
	212,3

Ce mélange fut chauffé à 1720° pendant 10 minutes, les boulettes ont gardé leur forme, mais elles se sont frittées, leur couleur est devenue gris métallique avec quelques taches blanches superficielles dues à des phénomènes d'oxydation. Le microscope révèle la présence de très petites sphérules dans une sorte de scorie noire. Il semble donc qu'il y ait eu commencement de réaction.

(1) Warren, *The Chem. News and Journ. of Physic. Science*, LXXVIII, p. 235, 1898. — (2) Moissan, *Le Four électrique*, p. 226, 1897. — (3) Vigouroux, *C. R.*, CXXIX, p. 1238, 1899. — (4) Defacqz, *C. R.*, CXLIV, p. 1424, 1907.

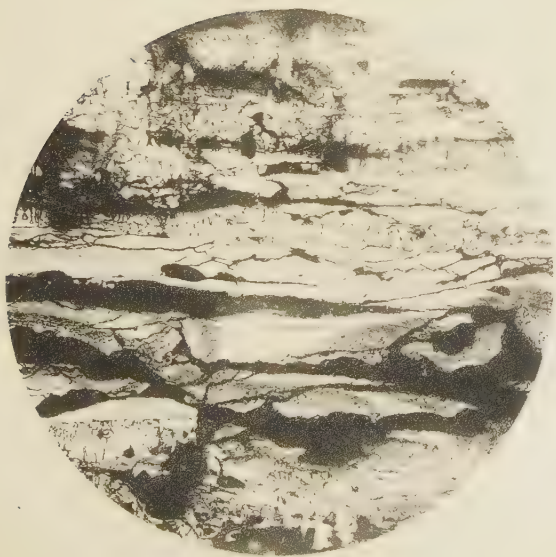
Action du carbure de silicium sur l'oxyde de nickel.

Historique des siliciures de nickel. — Du silicium et du nickel chauffés à la température du rouge blanc donnent une masse frittée, mais non fondue (1). La réduction du quartz par de l'aluminium, en présence de nickel et de cryolithe, produit une masse fondue en lingot qui contient, indépendamment du silicium, de 12 à 15 % d'aluminium (1). Enfin, la réduction par le charbon de bois, d'un mélange d'oxyde de nickel et de silice (quartz pulvérisé) fournit une masse fondue, homogène, d'aspect métallique, de couleur blanche, non magnétique, de densité égale à 7,73, et qui contient de 9 à 9,5 % de carbone et de 6 à 6,2 % de silicium (2).

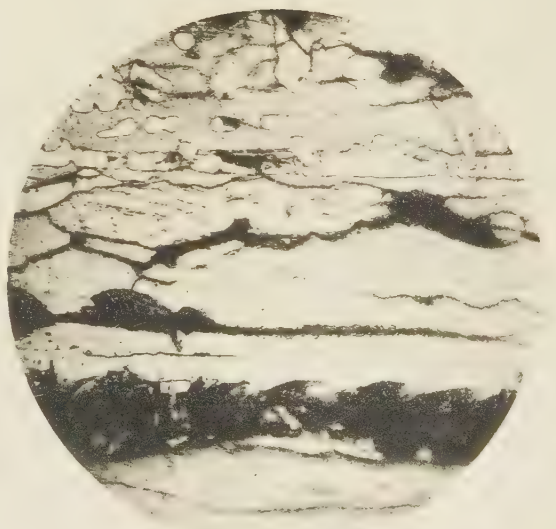
Parmi les composés du silicium et du nickel signalés, deux seulement ont été bien identifiés : Si Ni⁸ et Si Ni.

Si Ni⁴. — En faisant passer du tétrachlorure de silicium sur du nickel en poudre, chauffé dans une nacelle placée dans un tube de porcelaine, qui avait préalablement été traversé par un courant d'hydrogène, Vigouroux a constaté qu'il se produit une première limite de siliciuration qui correspond à Si Ni⁴, et que ce composé n'est pas magnétique (3).

Si Ni⁸. — En refroidissant lentement un alliage de silicium et de nickel, Guertler et Tammann ont constaté la formation de grands cristaux caractéristiques en forme de plaquettes, qui occupent tout le lingot. Ces cristaux seraient constitués à 1125°, — d'après l'étude de la courbe de fusibilité, — par des cristaux mixtes saturés contenant



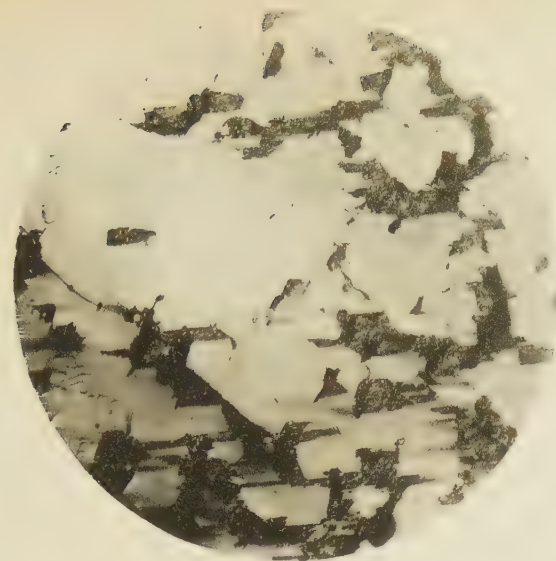
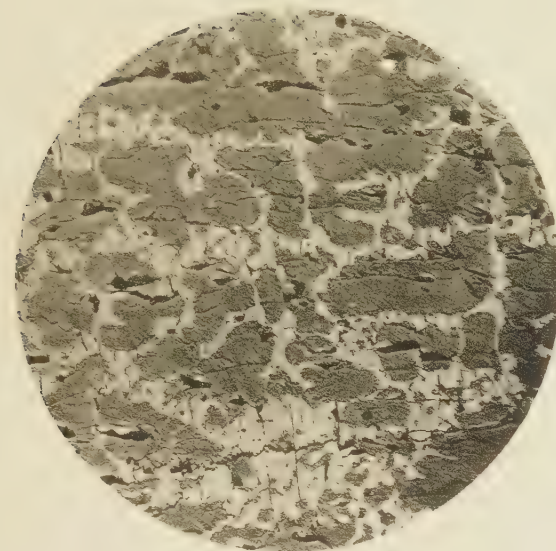
Si = 33.50 Ni = 65.7 Fe = 0.1 C = 0.48 || 99.78 %



Si = 29.96 Ni = 69.0 Fe = 0.7 C = 0.28 || 99.94 %



Si = 24.15 Ni = 71.0 Fe = 4.2 C = 0.32 || 99.67 %



16 at. de silicium % et d'une plus petite quantité de cristaux mixtes saturés à 27,5 atomes de silicium % (4).

Si Ni². — En chauffant, à la température d'un four à réverbère, une nacelle contenant un mélange de silicium et de nickel préservés de l'oxydation au moyen d'un courant d'hydrogène, on obtient un lingot dur de Si Ni²; celui-ci est d'autant plus facile à briser qu'il est plus riche en silicium. Ce siliciure peut se préparer au four électrique, avec un courant de 350 ampères sous 50 volts; on arrête la marche du four quand la majeure partie du métal ayant disparu par volatilité, le siliciure lui-même commence à distiller (5). Matignon a préparé ce siliciure en chauffant, au four Perrot, un mélange de silice, d'oxyde de nickel et d'aluminium (6). Par l'action du tétrachlorure de silicium sur du nickel en poudre, chauffé dans une nacelle placée dans un tube de porcelaine (parcouru auparavant par un courant d'hydrogène), Vigouroux a observé qu'il se produisait une première limite de siliciuration correspondant à Si Ni⁴; mais, de plus, en maintenant longtemps le courant de tétrachlorure et en élevant la température, il a pu augmenter de plus en plus la richesse en silicium du lingot jusqu'au moment où il a atteint une seconde limite de siliciuration, qui ne put être dépassée, cette fois, et qui correspondait à Si Ni³ (3).

Enfin, l'étude des courbes de fusibilité d'alliages de silicium et de nickel, lentement refroidis, a permis à Guertler et Tammann, de conclure à l'existence de ce composé (4). Les culots métalliques préparés par Vigouroux, sont traités par de l'acide nitrique très étendu, puis par de l'acide fluorhydrique dilué, pour éliminer la silice qui résulte d'une légère oxydation du siliciure, sous l'influence de l'acide nitrique. Le siliciure Si Ni² cristallise en prismes gris d'acier d'une densité égale à 7,2 à 17°; il est plus fusible que le silicium ou que le nickel pur, il résiste de plus aux températures les plus élevées, sans subir, de décomposition (5). Les propriétés chimiques du siliciure de nickel, Si Ni², sont les mêmes que celles du siliciure de Cobalt de même formule (5).

Si² Ni². — Ce composé prend naissance dans la suite des cristaux mixtes contenant de 33,3 à 37,5, at. % de silicium; il se forme par réaction du composé Si Ni sur Si Ni². La formation du composé Si² Ni² donne toujours lieu au phénomène de la surfusion (4).

Si Ni. — L'examen de la courbe de fusibilité des alliages « silicium-nickel » permet de constater la position d'un maximum qui a été déterminé par deux points correspondant l'un à l'alliage contenant 49,4 at. de Si % et l'autre, à celui titrant 50,8 at. de Si %. Cette courbe est très plate, son point maximum est beaucoup moins prononcé que dans le cas de Si Ni² (4).

Si³ Ni². — Cette combinaison, d'après l'étude de la courbe de fusibilité, se formerait à 1022°, par réaction entre le silicium cristallisé et le mélange fondu, contenant 59 at. de Si %, en effet, à 1022°, il se produit un dégagement de chaleur, dans les alliages qui renferment de 50 à 100 at. de Si %. Cette combinaison semble se transformer en une forme polymorphe à 950° (4).

Les alliages de silicium et de nickel qui contiennent les combinaisons plus ou moins complexes qui ont été énumérées, possèdent les caractères et les propriétés suivantes (4) : Jusqu'à 15 at. de Si %, la couleur est semblable à celle du nickel, puis, jusqu'à 33 at. de Si %, elle devient grise, pour passer ensuite au rougeâtre jusqu'à 40 at. et enfin acquérir de nouveau, à 50 at., la couleur du nickel. Les alliages qui contiennent de 0 à 20 at. de Si % deviennent plus doux, les autres sont durs et solides. Les alliages de silicium et de nickel possèdent un maximum de dureté pour une teneur de 15 at.

Trempés, ils ont un minimum de dureté, entre 60 et 70 at. Les alliages à 5, 10, 15 at. de Si % se laissent bien travailler à froid comme le nickel, mais pas au rouge. La fragilité augmente à partir de 22 at. de Si % et la structure du grain se modifie selon la proportion de silicium; à partir de 50 à 75 at., ils se laissent pulvériser facilement. La trempe a une grande influence sur les alliages qui contiennent de 0 à 11,6 atm. de Si % tandis qu'elle n'apporte aucune modification dans la structure des alliages qui titrent de 11,6 à 27,6 at.; ils conservent, en effet, l'aspect de la cristallisation primitive, qu'on les trempe ou non, à partir de 1150° dans de l'eau froide. Il se produit un phénomène analogue avec les alliages qui contiennent de 27,6 à 33,3 atm. de Si % : leur structure ne change pas, qu'on les laisse refroidir lentement, ou qu'on les trempe, à partir de 1000°, dans de l'eau froide. Pour les alliages qui renferment de 33,3 à 50 at. de Si, si on les trempe à l'eau froide, après les avoir laissés refroidir lentement jusqu'à 860°, on constate que la structure correspond aux phénomènes qui se produisent pendant la cristallisation; au contraire, si on les refroidit lentement, leur structure est complètement modifiée, parce qu'entre 760° et 830°, il se produit dans ces alliages une réaction chimique.

Au point de vue du magnétisme, les alliages qui contiennent de 4,7 à 10 at. de silicium %, perdent leurs propriétés magnétiques lorsque la température croît. A la température ordinaire, les alliages pauvres en silicium sont magnétiques, comme le nickel; cette propriété diminue à partir de 15 at. de silicium % et elle disparaît complètement pour une teneur qui varie entre 25 et 30 at. de silicium %. A température plus élevée, 1000°, les alliages qui contiennent de 14,8 à 20,2 at. de silicium % sont encore faiblement magnétiques.

Parmi les alliages plus complexes, contenant à côté de silicium et de nickel, d'autres métaux, je citerai l'alliage qui est fabriqué au four électrique, en partant directement d'un minerai renfermant 26,4 d'oxyde nickel, et qui contient :

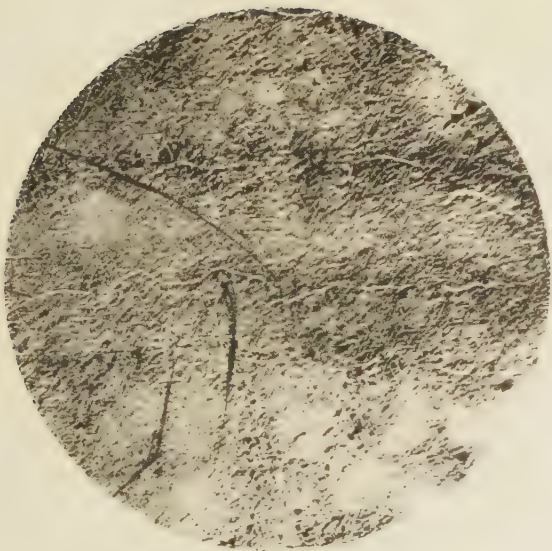
Silicium	7,85
Nickel	64,20
Fer	25,50
Carbone	1,22 % (7)

et le « ferro-nickel-silicium », préparé par Albertville, également au four électrique et aussi à partir d'un minerai contenant 5 % de nickel et correspondant à l'analyse suivante :

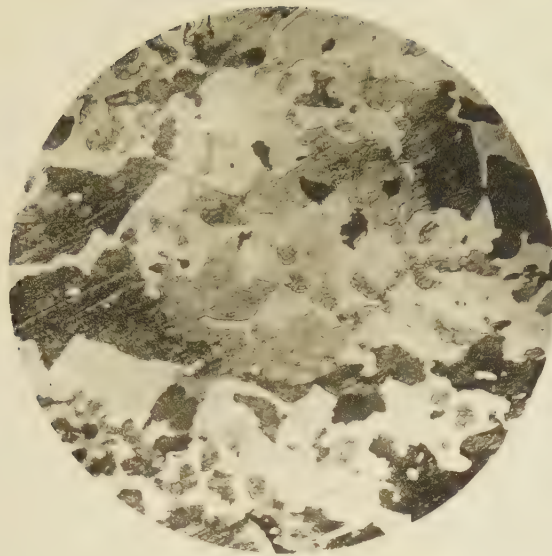
Silicium	47,20
Nickel	30,00
Aluminium	2,90 % (7)

Aciers au silicium-nickel (8). — L'étude des propriétés mécaniques des aciers normaux au nickel-silicium a montré que, pour les aciers perlitiques, la charge de rupture et la limite élastique sont beaucoup plus élevées, et que la résistance au choc et les allongements sont plus faibles que pour les aciers au nickel de même teneur en nickel et en carbone. Les aciers martensitiques possèdent une haute charge de rupture, mais ils sont très sensibles au choc, surtout dans le sens perpendiculaire au laminage; l'influence du silicium n'a pu être nettement définie. Dans les aciers à fer γ , le silicium augmente la charge de rupture.

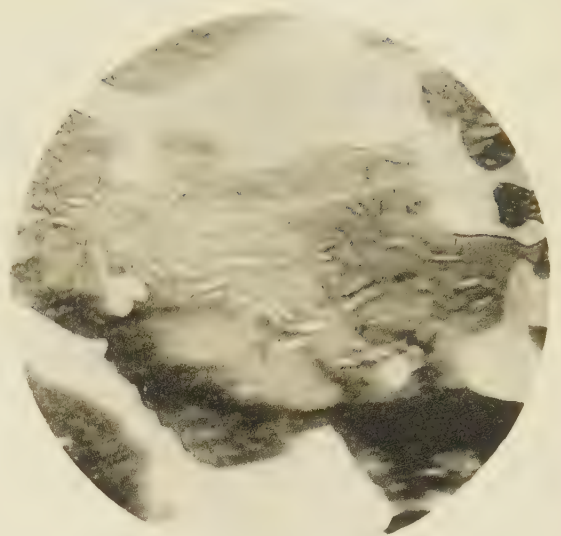
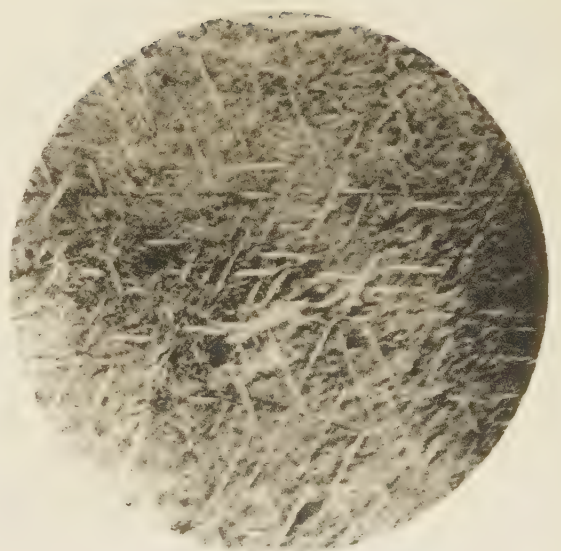
La trempe dans de l'eau à 20°, effectuée sur ces aciers portés au préalable à une température de 850° montre que dans les aciers perlitiques, la charge de rupture et la limite élastique sont augmentées d'une manière extraordinaire, mais que, par contre,



Si = 19.64 Ni = 78.5 Fe = 1.7 C = 0.20 || 100.04 %



Si = 16.20 Ni = 80.6 Fe = 2.5 C = 0.00 || 99.30 %



la fragilité est accrue et que les allongements diminuent : Dans les aciers martensitiques, les effets produits par la trempe sont les mêmes que dans les aciers au nickel de même constitution. Enfin, dans les aciers nickel-silicium à fer γ , la trempe produit les mêmes effets que dans les aciers nickel à fer γ .

Contrairement à ce qui se produit pour les aciers perlitiques, dès qu'un acier au silicium nickel martensitique ou à fer γ renferme un peu de graphite, il n'est plus susceptible d'être forgé.

En résumé, au point de vue industriel, le silicium relève les points de transformation des aciers au nickel, par conséquent il change les pourcentages de nickel pour lesquels se font les passages d'une structure à une autre, il facilite aussi les transformations du fer γ en martensite; la présence du silicium dans un acier au nickel permet d'obtenir une influence plus grande par la trempe, mais ceci se produit au détriment de la résistance au choc, qui est sensiblement nulle dans le sens perpendiculaire au laminage. Guillet conclut en conseillant de ne pas dépasser 2 % dans les quantités de silicium à ajouter dans un acier au nickel.

ACTION DU CARBURE DE SILICIUM SUR L'OXYDE DE NICKEL. — *Expériences faites en vue d'obtenir le siliciure Si Ni.* — Le mélange initial était composé de :

2 mol. de carbure de silicium à 99,2 %	81,4
1 — de sesquioxyle de nickel pur	165,4
Chaux et magnésie	1
	247,8

Dans les trois expériences faites le mélange fut chauffé à 1550°; il se dégagait à 1350° de l'oxyde de carbone, les trois culots obtenus étaient blanc d'argent, bien cristallisés, cassants et durs; le plus riche était formé par de longues aiguilles flexibles et cassables entre les doigts, presque sans effort, elles étaient orientées parallèlement à l'axe du creuset; l'analyse indique, pour ces trois culots, la composition suivante :

				Calcul théorique
Silicium	29,96	31,28	33,50	32,6
Nickel	69,0	68,3	65,7	67,3
Fer	0,7	0,2	0,1	»
Carbone	0,28	0,40	0,48	»
	99,94	100,18	99,78	99,9 %

La teneur en silicium du troisième alliage, plus élevée que ne le comporte le calcul théorique, est due à ce que le creuset employé n'a pas été brasqué avec du quartz pulvérisé et calciné.

D'après les résultats obtenus, l'équation de la réaction peut être représentée par :



En réalité, il n'y a pas d'acide carbonique formé, puisque la dissociation du

sesquioxyde de nickel en protoxyde et oxygène, se produit vers 1000°, à une température bien inférieure par conséquent à celle (1350°) qui donne lieu à un dégagement d'oxyde de carbone susceptible d'être transformé en anhydride carbonique.

L'examen métallographique, après attaque à l'acide fluorhydrique alcoolique, montre, dans le plus pauvre en silicium (29,96) de ces alliages, un fond homogène de siliciure Si Ni qui apparaît en gris, sur lequel se détache en blanc le siliciure Si Ni² de consolidation primaire.

Dans le plus riche de ces alliages à 33,50 % de silicium, tout fendillé par les failles qui existent entre les longues aiguilles cristallines, on distingue sur un fond de Si Ni quelques petits cristaux plus clairs de Si² Ni² (planche XXVI, p. 84 *bis*).

Expériences faites en vue de reproduire le composé Si Ni². — Le mélange initial correspondait à :

1 mol. de carbure de silicium inds. à 86 %	46,5
1 mol. de sesquioxyde de nickel inds. à 95 %	174,0
1 at. de charbon de bois à 73,5 %	19
Chaux et magnésie	1
Marne argileuse	10
	251,5

Ce mélange fut pressé en briquettes et chauffé à 1500° dans un four à creuset; les lingots coulés étaient durs, cristallisés, blanc gris et avaient la composition suivante :

				Calcul théorique
Silicium	16,20	17,01	19,64	19,4
Nickel	80,6	75,0	78,5	80,5
Fer.	2,5	7,6	1,7	»
Carbone	0,00	n. d.	0,20	»
	99,30	99,61	100,04	99,9 %

La forte teneur en fer du second de ces alliages est due à un « ringard », servant à mélanger le fondant supplémentaire avec l'alliage déjà formé, et qui a subi un commencement de fusion. Courbes de refroidissement (planche XXVIII, p. 88 *bis*).

L'attaque métallographique par l'acide fluorhydrique alcoolique donne de meilleurs résultats que celle à l'eau régale avec perchlorure de fer.

Dans l'alliage à 16,20 % on distingue de grandes plages blanches de Si Ni² apparaissant sur le fond d'une solution solide de Si Ni² + Ni à des degrés divers de concentration; dans la partie la plus riche en silicium de cette solution solide, apparaissent de petits cristaux en forme de bâtonnets qui sont, ou bien le siliciure Si Ni² surfondu et formé avec un retard à la cristallisation ou bien le siliciure Si Ni³; ces bâtonnets cristallins manquent complètement dans la partie de solution solide concentrée en nickel (planche XXVII, p. 86 *bis*).

1.645°

1.400°

1.850/2.30°

1.980°

1.155°

1.160°

825°

640°

Si = 16.20
Ni = 80.6
Fe = 2.5
C = 0.80
99.30

30°

1.645°

1.160°

800°

640°

Si = 17.01
Ni = 75.0
Fe = 7.60
C = 0.39
99.00

30°

Dans l'alliage à 19,64 % de silicium, par une attaque assez longue à l'acide fluorhydrique étendu, j'ai fait apparaître en quelques endroits de la surface polie des plages caractéristiques de cristaux de Si^2Ni^3 , se recoupant suivant trois directions à 60° et se détachant sur un fond de Si Ni^4 avec lequel ils semblent former des cristaux mixtes.

D'après les résultats obtenus, la réaction principale qui s'est produite dans ces trois expériences, est très voisine de l'équation type qui suit :



Expérience effectuée en vue de reproduire le siliciure Si^3Ni^3 . — Le mélange initial était composé de :

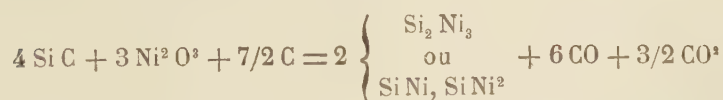
1 mol. de carbure de silicium à 99,2 %	40,7
3/4 mol. de sesquioxyde de nickel	124,0
7/8 at. de carbone à 94 %	11,1
Chaux et magnésie	1
	176,8

Afin d'éviter que l'oxygène provenant de la dissociation du sesquioxyde de nickel ne brûle le carbone destiné à réduire une partie du protoxyde de nickel devant produire le siliciure Si Ni^3 , j'ai ajouté la quantité de carbone voulue pour saturer cet oxygène libre à l'état d'anhydride carbonique.

Ce mélange fut porté à la température de 1550° et produisit un petit culot homogène cristallisé, cassant, qui avait la composition suivante :

		Calcul théorique
Silicium	24,15	24,3
Nickel.	71,0	75,6
Fer.	4,2	»
Carbone	0,32	»
	99,67	99,9 %

La réaction s'est donc effectuée suivant l'équation :



L'examen métallographique, après attaque à l'acide fluorhydrique alcoolique prolongée, montre une surface homogène uniformément attaquée, sauf en quelques endroits, qui révèlent alors deux constituants : l'un composé de cristaux polygonaux de même nature que la surface homogène, l'autre formé par un eutectique ; la micrographie a été prise dans la région où la présence de ces deux constituants était la plus nette, car dans la région homogène, sans

eutectique, on ne voyait que les surfaces de contact entre les cristaux. Il semble résulter de ceci que le composé $\text{Si}^{\text{I}} \text{Ni}^{\text{I}}$ existe bien (planche XXVI, p. 84 *bis*).

Dans une autre série d'expériences, j'ai cherché à transformer une fonte grise en une sorte d'acier au silicium-nickel; la fonte employée était une fonte de moulage composée de :

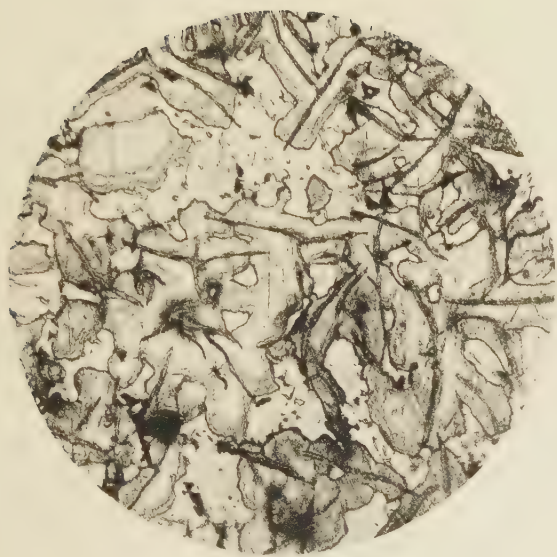
Silicium.	1,65
Fer	n. d.
Carbone.	3,04
Phosphore	1,3
Manganèse.	0,2
Soufre	n. d.
	6,19

Lorsque les 10 kg. de fonte furent liquides et recouverts d'un peu de laitier à base de marne argileuse fondue, j'ai placé à la surface du bain 6,5 kg. de briquettes du mélange ayant servi à préparer les alliages siliciés à composition voisine de $\text{Si}^{\text{I}} \text{Ni}^{\text{I}}$, puis le chauffage fut continué jusqu'à 1450°. A partir de 1380°, les briquettes, qui flottent sur le laitier, s'usent et disparaissent; à ce moment le bain métallique fut décrassé de son laitier au moyen d'une cuiller « ad hoc » en fer doux; le laitier contenait du graphite lamellé et soyeux, déplacé de la cémentite par le siliciure de nickel et la surface du bain était également recouverte d'un peu de ce graphite. Après brassage du bain, l'alliage fut coulé en deux lingots de 5 kg. environ chacun, auxquels l'analyse assigna la composition suivante :

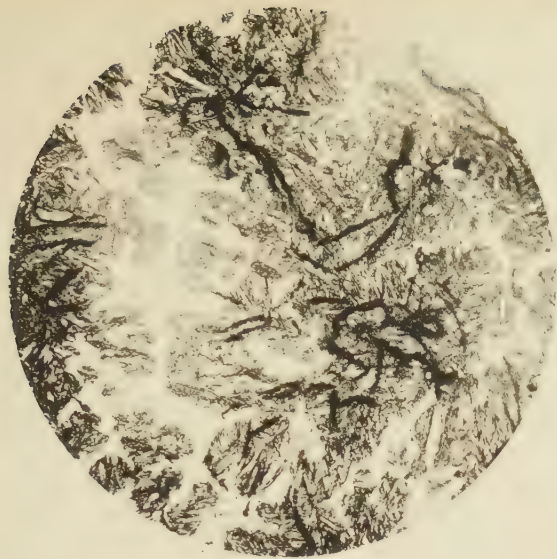
Silicium.	6,93
Nickel	22,6
Fer	n. d.
Carbone.	0,35
Phosphore	0,9
Manganèse.	0,2
	30,98

Cette analyse montre que la quantité de carbone est devenue, par ce traitement, le dixième de ce qu'elle était dans la fonte; si on calcule la quantité de silicium qui sature 22,6 % de nickel pour former le siliciure $\text{Si}^{\text{I}} \text{Ni}^{\text{I}}$, on trouve 5,4 %, cette dernière quantité retranchée de la nouvelle teneur en silicium, soit 6,93, donne comme résultat 1,53, ce qui est, à 0,2 % près, la teneur primitive en silicium de la fonte grise employée. Cette fonte au silicium-nickel possède, à l'œil, à peu près la même résistance mécanique au choc que la fonte grise, par contre, sa dureté est beaucoup plus considérable, au point que les mèches des perceuses ne peuvent point l'entamer.

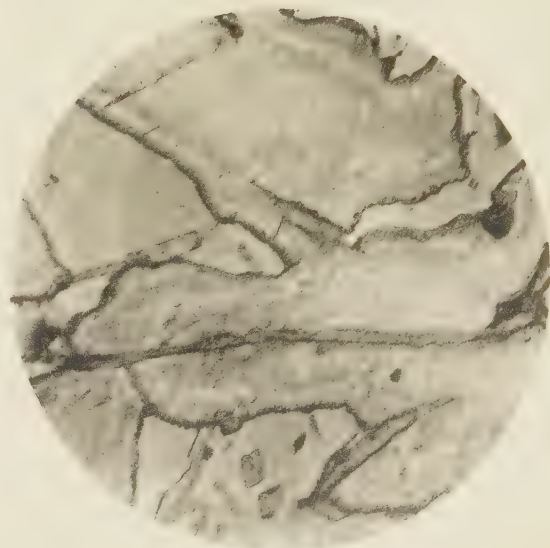
L'examen métallographique, après attaque à l'eau régale avec perchlorure de fer et lavage au fluorure d'ammonium en solution, révèle du graphite libre



Si = 6.93 Ni = 22.6 Fe = n. d. C = 0.35 P = 0.9 Mn = 0.2 || 30.98 %



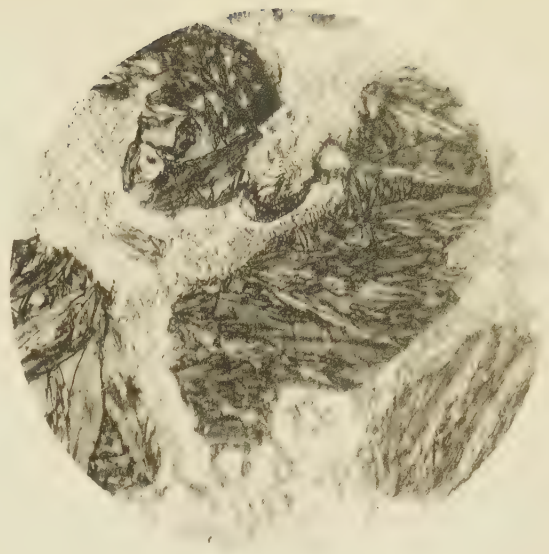
Si = 4.27 Ni = 9.90 Fe = 84.3 C = 0.58 P & Mn = n. d. || 99.05 %



Attaque normale



Attaque forte



Attaque normale

en lamelles et des plages blanches dentelées, se détachant sur un fond de solution solide qu'une attaque plus prolongée fait apparaître en noir, en dévoilant une structure à tendance légèrement cristalline (planche XXIX, p. 90 *bis*).

Cette même attaque de longue durée décompose des plages blanches en deux éléments : un siliciure de formation primaire entouré d'eutectique phosphoreux ; tout le phosphore de fer a été drainé par le siliciure en voie de solidification et s'est ainsi concentré autour de lui. Si on compare cette micrographie avec celle d'un alliage au silicium nickel ayant même teneur en silicium, savoir :

Silicium	7,07
Nickel	85,0
Fer	4,5
Carbone	0,55
97,52 % (pl. XXX, p. 92 <i>bis</i>).	

on constate également la présence de plages blanches du siliciure entourées d'une solution solide contenant du graphite libre. En diminuant la proportion de siliciure de nickel introduit dans la fonte par le procédé décrit précédemment, la structure apparente de l'alliage se modifie beaucoup ; en partant de la même quantité de fonte et seulement de 2,5 kg. de briquettes du même mélange de carbure de silicium et d'oxyde de nickel, j'ai obtenu, après chauffage à 1450°, un alliage coulé qui était composé de :

Silicium	4,27
Nickel	9,9
Fer	84,3
Carbone	0,58
Phosphore	n. d.
Manganèse	n. d.
99,05 % (pl. XXIX, p. 90 <i>bis</i>).	

cette analyse montre que la quantité de carbone restant est seulement 1/6 de ce qu'elle était dans la fonte ; si on calcule la quantité de silicium qui sature 9,9 de nickel pour former le siliciure SiNi_2 on trouve 2,4, cette dernière quantité retranchée de la nouvelle teneur en silicium soit, 4,27, donne comme résultat 1,87, ce qui est à 0,2 % près, la teneur primitive en silicium de la fonte grise employée ; cette nouvelle fonte au silicium nickel est également très dure.

L'examen métallographique, après attaque à l'eau régale avec perchlorure de fer et lavage au fluorure d'ammonium en solution, montre du graphite libre en lamelles et des plages blanches dentelées qui se détachent sur fond de fer γ . Ces plages blanches sont constituées par de petits noyaux homogènes qui semblent appartenir à un siliciure et qui sont entourés, comme dans le cas de la fonte précédente, par l'eutectique phosphoreux. Puisque le nickel introduit dans le bain métallique était sous forme de siliciure SiNi_2 , si le nickel était resté

combiné au silicium il ne devrait pas y avoir de fer γ ; le nickel a donc été déplacé dans sa combinaison avec le silicium par le fer et ce nickel libéré a effectué la transformation de l'excès de fer en fer γ . Bien entendu, cet alliage n'a subi aucune trempe; il s'est refroidi lentement, à l'air, à partir de sa température de coulée.

(1) Winkler, *Journ. für Prak. Chemie*, XCI, p. 204, 1864. — (2) W. E. Gard, *The American Journ. of Sciences and Arts* (3), XIV, p. 274, 1877; *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften*, p. 267, 1877. — (3) Vigouroux, *C. R.*, CXLII, p. 1274, 1906. — (4) Guertler et Tammann, *Zeitschrift für Anorganischen Chemie*, XLIX, p. 93, 1906. — (5) Vigouroux, *Ann. Chim. Phys.* (7), XII, p. 175, 1897. — (6) Matignon, *Cours au Col'ège de France*, 1899-1900, 1902-1903; *C. R.*, CXXI, p. 190, 1903. — (7) Guillet, *Alliages métalliques*, p. 437, 438, 1906. — (8) Id., *Revue de Métallurgie*, X, p. 538, 1906.

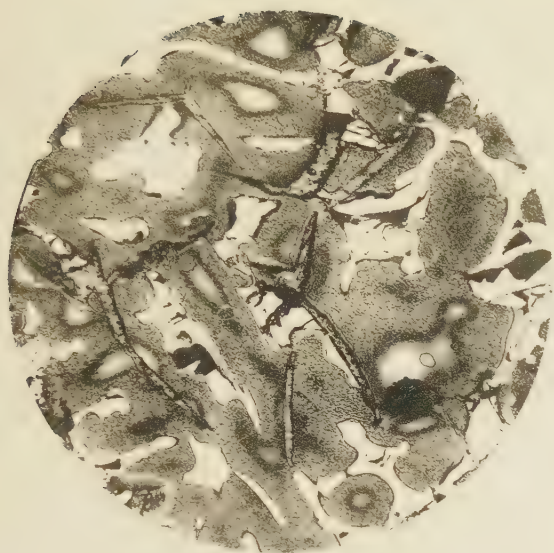
Siliciure de palladium.

Historique. — Les métaux du groupe du platine sont capables de s'unir directement au silicium (1). La combinaison entre le palladium et le silicium a lieu au rouge blanc (2). Lorsque, dans un creuset en porcelaine, on chauffe du palladium au sein d'un mélange de silice et de charbon de sucre, le palladium augmente de poids, sa structure devient cristalline et cassante : on constate qu'il renferme du silicium (3) dans la proportion de 3 à 4 % (4).

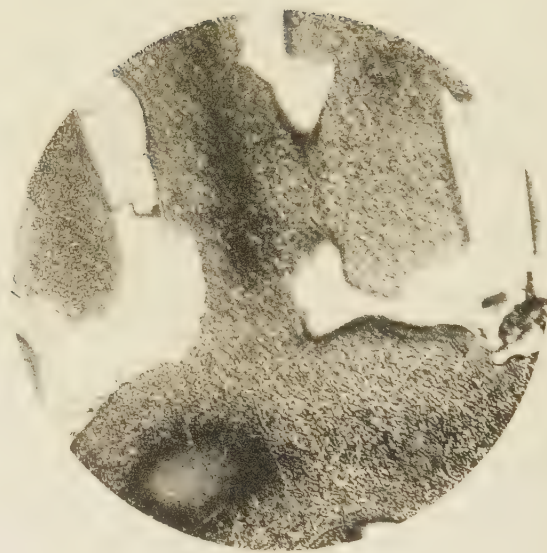
(1) Moissan, *Traité de Chim. minérale* (2), II, p. 402, 1903. — (2) Id., *Traité de Chim. minérale*, V, p. 856, 1906. — (3) Boussingault, *Ann. Chim. Phys.* (5), VIII, p. 145, 1876; XV, p. 91, 1878; *C. R.*, LXXXII, p. 591, 1876; *Bull. Soc. Chim.* (3), XXVI, p. 263, 1876. — Ditte, *Leçons sur les métaux*, I, p. 149, 1891.

Siliciure de platine.

Historique. — Le silicium s'unit directement au platine (1) pour donner des siliciures parfaitement cristallisés (2). Le platine chauffé au contact de charbon, de houille, de coke, de charbon de cornue, devient cristallin et cassant (3), son point de fusion est très abaissé : il y a eu formation de siliciure de platine; le silicium nécessaire provient de la silice des cendres, qui a été réduite par la matière carbonée (4). Du platine chauffé dans une brasque de silice et de carbone se charge de silicium jusqu'à 2,2 et 5,9 % de son poids (5). Il n'est pas indispensable que le corps réducteur qui agit sur la silice en présence du platine, soit uniquement du carbone; Boussingault a constaté que, dans les mêmes conditions, l'hydrogène produit également la siliciuration du platine (6). Le platine silicié est blanc grisâtre, cassant, sa cassure est granuleuse, il devient difficile à couper, enfin il raye le platine pur et le fer (7). Le platine à 5 % de silicium est fragile au point de se laisser pulvériser, et il fond facilement au feu de forge (8). Différentes combinaisons de platine et de silicium ont été décrites, ce sont : Pt Si^{12} obtenu par fusion du platine en présence de silicium en excès sous une couche de cryolithe; c'est un produit cristallin (9). $\text{Pt}^4 \text{Si}^3$ obtenu par chauffage au rouge vif d'un mélange intime de poids égaux de mousse de platine et de



Si = 7.07 Ni = 85.0 Fe = 4.90 C = 0.55 || 97.52 %



silicium cristallisé pulvérisé. Ce siliciure de platine à 9,5 % de silicium est constitué par une masse cristalline blanche, qui se laisse pulvériser facilement et que l'eau régale décompose lentement (10). Enfin, Pt^2Si et Pt^3Si^2 , ce dernier de densité égale à 14,1 fond à la température de fusion du verre ordinaire (11).

Les travaux de Vigouroux, Lebeau et Novitzky sont venus simplifier la question des siliciures de platine. Vigouroux, en effet, en chauffant au four électrique du platine avec 10 % de son poids de silicium, a reproduit le siliciure $SiPt$, qui serait, d'après lui, le siliciure de platine le plus riche en silicium pouvant exister (12). Il avait déjà obtenu ce siliciure en chauffant, au four Schloesing, du silicium avec le chloroplatinate d'ammoniaque; il isola ce composé par des traitements à la potasse et à l'acide fluorhydrique (13). Lebeau et Novitzky ont étudié l'action du silicium sur le platine, en vue de fixer la limite de siliciuration; ils ont reconnu que le silicium et le platine donnaient, par union directe, un siliciure répondant à la formule $SiPt$. Ce composé, qui est obtenu cristallisé, possède des propriétés chimiques assez voisines de celles du platine, cependant il s'attaque plus facilement par les oxydants (14).

Le siliciure de cuivre réagit sur ce siliciure de platine en donnant un siliciure complexe de formule : $SiCu^2Pt$; il y a un déplacement du platine par le cuivre (13).

(1) Moissan, *Traité de Chim. minérale*, II, p. 402, 1905. — (2) Ditte, *Introduction à l'étude des métaux*, p. 301, 1902; *Leçons sur les métaux*, I, p. 148, 1891. — (3) Moissan, *Traité de Chim. minérale*, V, p. 725, 1906. — (4) Berzélius, *Ann. Chem. Phys. Poggendorf*, I, p. 220, 1824. — (5) Ditte, *Leçons sur les métaux*, I, p. 149, 1891. — (6) Boussingault, *C. R.*, LXXXII, p. 591, 1876. — (7) Moissan, *Traité de Chim. minérale*, V, p. 766, 1906. — (8) Ditte, *Leçons sur les métaux*, I, p. 146, 1891. — (9) Winkler, *Journ. für Praktische Chemie*, XCI, p. 203, 1864. — (10) Guyard, *Bull. Soc. Chim.* (2), XXV, p. 510, 1876. — (11) Colson, *C. R.*, XCIV, p. 26, 1882; Colson et Schutzenberger, *C. R.*, XCIV, p. 1710, 1882. — (12) Vigouroux, *Journ. du Four électrique et de l'Électrolyse*, CCLXVII, p. 3, 1907. — (13) Id., *Revue Scientifique* (8), VII, 219, 1907. — (14) Lebeau et Novitzky, *Journ. du Four électrique et de l'Électrolyse*, CCLXVII, p. 5, 1908.

Siliciure de ruthénium.

Historique. — Le ruthénium chauffé à la température de fusion du fer dans une brasque de silice et de carbone, absorbe environ 2,1 % de son poids de silicium (1). En chauffant au four électrique, dans un creuset de charbon de cornue, du ruthénium et du silicium, on obtient un culot métallique que l'on traite par la soude et par le mélange d'acides nitrique et fluorhydrique. On isole ainsi des cristaux blancs que l'on sépare de ceux de siliciure de carbone par différence de densités. Ce siliciure répond à la formule $RuSi$, il se présente sous la forme de cristaux à aspect métallique, de densité égale à 5,4, rayant le quartz et le rubis. Ces cristaux brûlent dans l'oxygène, ils sont attaqués par le chlore à 500°, mais sont inattaquables par les acides et par les hypochlorites. La préparation du siliciure de ruthénium se fait mieux lorsque l'on ajoute du cuivre au mélange à traiter (2).

(1) Ditte, *Leçons sur les métaux*, I, p. 149, 1891. — (2) Moissan et Mauchot, *C. R.*, CXXXVII, p. 229, 1903; Moissan, *Traité de Chim. minérale*, V, p. 706, 1906.

Siliciure de strontium.

Historique. — Le siliciure de strontium, Sr Si^2 , n'a pas été obtenu à l'état pur. On a indiqué sa formation dans la réduction d'un mélange de strontiane et de silice par le carbone, au four électrique (1). La production d'un siliciure de strontium a été signalée par Schuchardt, dans la préparation électrolytique du strontium (2). La décomposition, au moyen du courant électrique, de chlorure de strontium en présence de silicium, produit du siliciure de strontium Sr Si^2 , en même temps que du tétrachlorure de silicium (3).

(1) Bradley, *The Chemical News and Journ. of Physical Science*, LXXXII, p. 149, 1900. — (2) Schuchardt, *Bull. Société Chimique* (2), XXXI, p. 145, 1879. — (3) Jungst et Mewes, *Central Blatt*, I, p. 195, 1905.

Siliciure de tantale.

Historique. — Le siliciure Ta Si^3 a été préparé par voie aluminothermique (1).

(1) Hoenigschmied, *Monatshefte für Chemie* (28), VIII, p. 1017, 1028, 1907.

Siliciure de thorium.

Historique. — Le siliciure de thorium est un alliage qui a été obtenu par fusion (1). Par chauffage dans un four électrique à tube, alimenté par un courant de 700 ampères sous 100 volts, d'un mélange de silicium en excès et d'oxyde de thorium, ThO^2 , Hoenigschmied obtint un produit présentant l'aspect métallique du silicium fondu. Un traitement par la lessive de potasse enleva l'excès de silicium, il resta une poudre grise, qui, sous le microscope, parut composée de fragments cristallins et d'oxyde non réduit. Comme la partie métallique est attaquée par tous les acides minéraux, il fut impossible de la séparer de l'oxyde de thorium que, seul, l'acide sulfurique concentré et chaud peut dissoudre. Aussi, pour tourner cette difficulté, Hoenigschmied eut-il recours à l'emploi de l'aluminium qui dissout le silicium, sans entrer en combinaison avec lui : il put préparer ainsi le siliciure de thorium cristallisé; il constata qu'il se forme en même temps un alliage de thorium et d'aluminium d'une forme cristalline différente. Il chauffa donc à 1200° dans un creuset en terre réfractaire, un mélange de fluosilicate de potassium, de fluorure double de thorium et de potassium avec de l'aluminium en fragments (2).

Après refroidissement lent, il obtint un culot régulier d'aluminium, contenant des cristaux; ceux-ci furent isolés par un traitement prolongé à la lessive de potasse qui dissout le silicium et l'aluminium seulement. Le siliciure de thorium, de formule Th Si^2 , se présente en lamelles quadratiques, rappelant le graphite pur, sa densité égale 7,96 à 16° . Il est inattaqué par l'hydrogène; les halogènes l'attaquent, par contre, à température plus ou moins élevée. Chauffé dans l'oxygène, il y brûle avec une lumière éblouissante; le soufre, le sélénium, réagissent sur lui avec plus ou moins d'énergie. Les hydracides et les acides l'attaquent tous avec des vitesses différentes,

les solutions alcalines le laissent inaltéré, mais la potasse et la soude fondantes l'attaquent avec incandescence ; le bisulfate le dissout lentement au rouge (2).

(1) Moissan, *Traité de Chimie minérale*, III, p. 883, 1904. — (2) Hoenigschmied, *C. R.*, CXLII, p. 157, 1906.

Siliciures de titane.

Historique. — Le titane cristallisé, préparé par l'action du chlorure de titane sur le silicium chauffé, renferme une petite quantité de silicium (1) ; le titane préparé au four électrique, par réduction du rutile de Limoges, contient également un peu de silicium (2). A la température du four électrique, le titane s'unit au silicium en donnant un produit cristallisé qui est un siliciure de titane (3). Quand on fait agir, sur le silicium chauffé à 1400°, du tétrachlorure de titane, on obtient une petite quantité de cristaux arborescents, de forme indéterminable, qui sont une combinaison de silicium et de titane et qui répondraient, d'après les analyses, à la formule Si Ti^3 (4).

Le siliciure de titane, Si^2Ti , qui paraît être, jusqu'ici, le seul siliciure bien caractérisé, se prépare, par aluminothermie, au moyen d'un mélange de silice, d'acide titanique, de soufre et d'aluminium. On obtient, ainsi, des pyramides tétraogonales gris de fer de densité égale à 4,02 à 22°, facilement oxydables quand on les chauffe (5).

Les siliciures de titane, produits au four électrique, possèdent une dureté aussi grande que celle du diamant (6). Ils sont utilisés couramment pour la taille et le polissage des pierres précieuses (7).

Les scories de fabrication du ferrotitane contiennent jusqu'à 30 % d'acide titanique ; elles sont employées pour la fabrication du silicotitanure de fer dont les applications sont d'ailleurs peu nombreuses (7).

ACTION DU CARBURE DE SILICIUM SUR L'OXYDE DE TITANE. — Le mélange initial était composé de :

1 mol. de carbure de silicium à 99 %	40,7
1 — d'anhydride titanique pur.	80,1
1 at. de carbone à 94 %	12,8
Chaux et magnésie	1
	134,6

Ce mélange fut chauffé à 1720° pendant 20 minutes. Il ne donna pas lieu à des dégagements gazeux visibles à températures inférieures. Après refroidissement, j'ai constaté que les boulettes de mélange avaient gardé leur forme, mais qu'elles s'étaient frittées et le mélange, de gris qu'il était, est devenu complètement noir ; il semble donc qu'il y ait eu un commencement de réaction mais la température n'a pas été assez élevée pour permettre d'obtenir quelques sphérules de siliciure de titane.

(1) Ditte, *Leçons sur les métaux*, II, p. 278, 1891. — (2) Moissan, *Four électrique*, p. 255, 1897. — (3) Id., *C. R.*, CXX, p. 290, 1895 ; *Ann. Phys. Chim.* (7), IX, p. 229, 1896. — (4) L. Lévy, *C. R.*, 121,

p. 1148, 1895. — (5) Hoenigschmied, *C. R.*, 143, p. 224, 1906. — (6) Moissan, *Traité de Chim. minérale*, II, p. 529, 1904. — (7) Gin, *Comptes rendus du Congrès Intern. d'électricité de Marseille*, VI^e section, p. 189, 1909.

Siliciures de tungstène.

Historique. — Un premier siliciure de tungstène, de formule $\text{Si}^3 \text{Tu}^2$, a été préparé en chauffant au four électrique du silicium et du tungstène; c'est une combinaison à aspect métallique, à structure cristalline, rayant le rubis (1). Ce sesquisiliciure a été préparé par Vigouroux, au moyen du même procédé; pour isoler ce composé, Vigouroux s'est servi de la masse fondue, obtenue au four électrique, comme d'anode, pour électrolyser une solution d'acide chlorhydrique au 1/10, puis il traita le dépôt obtenu par de l'eau régale, de l'ammoniaque et de l'acide fluorhydrique. Les cristaux de siliciure de carbone furent éliminés par différence de densité, au moyen de l'iodure de méthylène. Ce sesquisiliciure se présente sous la forme de cristaux d'une densité égale à 10,9, ils sont fusibles au rouge blanc, facilement attaquables par les halogènes; les acides minéraux sont sans action, sauf l'acide fluorhydrique, enfin, ils sont décomposables par les mélanges oxydants fondus et par les carbonates alcalins en fusion (2).

Le second siliciure de tungstène répond à la formule $\text{Si}^2 \text{Tu}$; il a été obtenu en faisant agir, à la température du four électrique, le siliciure de cuivre sur du tungstène amorphe, préparé par réduction de l'acide tungstique au moyen de l'hydrogène (3). Un autre mode de préparation de ce même bisiliciure consiste à réduire, par aluminothermie, un mélange de silice, d'acide tungstique, par l'aluminium en présence de soufre (3). Ce siliciure est attaqué par le chlore, mais les acides minéraux, y compris l'eau régale et l'acide fluorhydrique, sont sans aucune action (3).

ACTION DU CARBURE DE SILICIUM SUR L'OXYDE DE TUNGSTÈNE. — Le mélange initial était constitué par :

1 mol. de carbure de silicium à 99,2 %	40,7
1 mol. d'oxyde de tungstène pur	232
1 at. de carbone à 94 %	12,8
Chaux et magnésie	1
	286,5

A 1060°, il se produit un dégagement abondant d'oxyde de carbone. Le chauffage fut maintenu à 1650° pendant 15 minutes. Les boulettes de ce mélange ont gardé leur forme, elles se sont frittées, leur couleur intérieure est devenue noire et leur couleur extérieure, par suite d'oxydation superficielle, passe par toutes les couleurs du jaune d'or au vert et au bleu. Aucune sphérule métallique n'indique qu'il y ait eu un commencement de formation de siliciure de tungstène, la réaction a été limitée à une réduction partielle avec formation d'un oxyde à un degré inférieur d'oxydation.

(1) Moissan, *C. R.*, CXXIII, p. 43, 1896; *Four électrique*, p. 231, 1897. — (2) Vigouroux, *C. R.*, CXXVII, p. 393, 1898. — (3) Defacqz, *C. R.*, CXLIV, p. 849, 1907.

Siliciure d'uranium.

Historique. — La réduction d'un mélange de silice et d'oxyde d'urane, par l'aluminium, en présence de soufre, fournit le siliciure d'uranium $\text{Si}^2 \text{Ur}$. Un traitement à l'acide chlorhydrique et à la soude étendue, puis à l'acide chlorhydrique et nitrique concentrés, libère des microcristaux du système cubique, de densité égale à 8 et de couleur gris clair (1).

(1) Defacqz, *Revue Scientifique*, XXIV, 764, 1908.

Siliciures de vanadium.

Historique des siliciures de vanadium. — Roscoe a établi que, par réduction de l'acide vanadique par le charbon, on n'avait jamais obtenu qu'un siliciure à peine fusible à la température du fourneau à vent (1), la silice étant fournie vraisemblablement par la matière des creusets et par les cendres de charbon. Il a indiqué également l'existence de siliciure de vanadium résultant de l'action réductrice exercée par le vanadium sur la silice du verre et de la porcelaine (2).

Le premier des siliciures de vanadium bien caractérisés correspond à la formule Si V^3 ; il a été préparé en réduisant par le silicium, au four électrique, alimenté par un courant de 1000 ampères sous 50 volts, soit le sesquioxyde de vanadium, soit l'anhydride vanadique. Un autre procédé de préparation intéressant consiste à déplacer le carbone du carbure de vanadium par le silicium, en opérant à la température d'un four électrique alimenté par un courant de 500 ampères sous 50 volts. Le culot obtenu renferme un mélange de carbure et de siliciure de vanadium, dont on isole le siliciure par des traitements alternés à l'acide nitrique dilué à 50 % et à la potasse à 10 %. On peut enfin obtenir ce siliciure par le procédé de Lebeau, basé sur la solubilité des siliciures dans le cuivre. Pour cela, on opère une réduction du sesquioxyde de vanadium par le silicium, en présence de cuivre, sous l'influence calorifique d'un arc de 700 ampères sous 50 volts. Le culot concassé et traité alternativement par de l'acide nitrique à 50 % et par une lessive de potasse à 10 % abandonne le siliciure Si V^3 . C'est un corps blanc d'argent, cristallisé en prismes brillants, cassants, rayant facilement le verre. Chauffé avec un excès de silicium, il donne le siliciure $\text{Si}^2 \text{V}$. En présence du cuivre, il se forme un siliciure de cuivre et un alliage « cuivre-vanadium », qui produisent des équilibres comparables à ceux décrits par Lebeau, dans son étude des siliciures de fer et de manganèse (3). Les propriétés chimiques de ce siliciure sont très voisines de celles du siliciure de vanadium suivant $\text{Si}^2 \text{V}$.

Le second siliciure de vanadium répond à la formule $\text{Si}^3 \text{V}$. On l'obtient par la réduction de l'anhydride vanadique par le silicium en excès. Le culot est concassé et traité alternativement par une lessive de potasse à 10 %, jusqu'à disparition du silicium en excès, puis par de l'acide nitrique à 50 %. Le graphite est séparé par densité au moyen de bromoforme. Ce bisiliciure de vanadium se forme, enfin, lorsque l'on réduit de l'anhydride vanadique par le magnésium, en présence de silicium. Le culot obtenu est traité alternativement par de l'acide nitrique et par de la potasse, tous deux en

solution à 10 % (4). Le siliciure Si^2V est constitué par des cristaux prismatiques, brillants, de densité égale à 4,42, fusibles et volatils au four électrique. Il est soluble dans le silicium et dans le siliciure de cuivre fondus, mais insoluble dans la plupart des réactifs. Les halogènes l'attaquent avec plus ou moins d'énergie et l'oxygène réagit faiblement vers 1200°. Sauf par l'acide fluorhydrique gazeux ou étendu, et par l'acide chlorhydrique au rouge, il est inattaquable par les acides minéraux, par les solutions alcalines et par l'ammoniaque (5).

(1) Moissan, *Four électrique*, p. 241, 1897. — (2) Id., *Traité de Chimie minérale*, II, p. 99, 1905. — (3) Lebeau, *Ann. Chim. Phys.* (8), I, p. 553, 1904. — (4) Moissan et Holt, *C. R.*, CXXXV, p. 78 et 493, 1902. — (5) Moissan, *Traité de Chimie minérale* (2), II, p. 479, 1905.

Siliciure de zirconium.

Historique. — Le zirconium en lamelles, préparé au creuset, à la température de fusion du fer, par réduction du fluorure double de zirconium et de potassium au moyen de l'aluminium, renferme environ 0,5 de silicium (1). Ce dernier provient vraisemblablement de la paroi du creuset, puisque le zirconium réduit facilement la silice. Le silicium et le zirconium donnent des siliciures à la température du four électrique (2). Le siliciure de zirconium a été obtenu par Wedekind en réduisant, au four électrique, de la zircone par le silicium. Le culot, en majeure partie composé de siliciure de zirconium, est traité par la potasse étendue, pour éliminer le silicium libre en excès (3). Un autre mode de préparation consiste à réduire, par l'aluminium, au four Perrot, un mélange de fluorure double de silicium et de potassium, et de fluorure double de zirconium et de potassium. Le culot obtenu est traité par l'acide chlorhydrique en solution; il abandonne des cristaux rhombiques, gris de fer, de densité égale à 4,88 à 22°. Ce siliciure contient toujours un peu de l'alliage Zr Al^3 . Il répond à la formule Zr Si^2 ; il s'enflamme dans le fluor, le chlore et l'air, quand il a été chauffé (4).

(1) Ditté, *Leçons sur les métaux*, II, p. 273, 1891. — (2) Moissan, *Traité de Chim. minérale* (2), II, p. 402, 1905. — (3) Wedekind, *Berichte der Deutschen Chem. Gesell.*, XXXV, p. 3929, 1902. — (4) Hoenigschmied, *C. R.*, CXLIII, p. 224, 1906.

CHAPITRE IV

Étude de la dilatation d'alliages siliciés entre 15° et 1000°.

La méthode choisie pour la mesure de la dilatation d'alliages siliciés est celle de H. Le Chatelier ; elle repose sur la différence de dilatation du corps étudié et de celle d'un support dont la dilatation absolue doit être déterminée directement une fois pour toutes.

J'emprunte au mémoire de H. Le Chatelier la description de sa méthode et de son appareil (1).

Principe de la méthode. — Soit deux tiges A, B, invariablement liées l'une à l'autre en deux points a , b . A une distance de 5 cm. de a est coïncé, entre les deux baguettes, un miroir $m n$ (planche XXXI, fig. 2, p. 100 *bis*).

Les deux baguettes A, B, sont de nature différente. Il en résulte que, si l'on chauffe le système ainsi formé, la dilatation des deux pièces étant généralement différente, le miroir $m n$ va s'incliner dans un sens ou dans l'autre. S'il s'infléchit vers la droite, la dilatation de la tige supérieure sera plus faible que celle de la tige inférieure. Si le déplacement a lieu vers la gauche, c'est l'inverse qui se passe.

De même, si les dilatations des deux tiges sont identiques, il est clair que l'orientation du miroir ne sera pas modifiée.

A une distance λ du miroir $m n$, sont placées une règle divisée et une lunette.

La lunette est mise au point sur l'image, donnée par le miroir, d'un objet lumineux pouvant se déplacer le long de la règle.

Lorsque le miroir s'infléchit, on n'aperçoit plus l'objet en coïncidence avec les fils croisés du réticule de la lunette. Il faut déplacer le point lumineux d'une longueur l qu'on lit sur la règle.

Soit α l'angle de déplacement du miroir, on a :

$$\operatorname{tg} 2 \alpha = \frac{l}{\lambda}.$$

Soit l' la longueur du miroir et δ la différence de dilatation des deux pièces, correspondant à la température lorsque l'équilibre est obtenu. On a :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\delta}{l'}.$$

(1) Contribution à l'étude des alliages : *Mémoires de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*, p. 396, 1901.

En raison des faibles différences de dilatation entre les deux baguettes, on peut écrire que :

$$\operatorname{tg} 2\alpha = 2 \operatorname{tg} \alpha$$

D'où :

$$\frac{l}{\lambda} = \frac{2\delta}{l'}$$

$$\delta = \frac{l l'}{2\lambda}$$

Dans les expériences $l' = 9$ mm. et la règle est placée à 45 cm. du miroir. On a donc :

$$\delta = \frac{9 l}{900} = \frac{l}{100}$$

La disposition de l'appareil permet, comme on le verra, de lire le dixième de millimètre. On peut donc, théoriquement, apprécier la différence de dilatation δ des deux tiges au millième de millimètre près.

En réalité, cette approximation n'est pas atteinte.

L'une des erreurs provient de ce que l'on a supposé

$$\operatorname{tg} 2\alpha = 2 \operatorname{tg} \alpha.$$

L'erreur correspondante est

$$\frac{\operatorname{tg} \alpha}{1 - \operatorname{tg}^2 \alpha} - \operatorname{tg} \alpha = \frac{\operatorname{tg}^3 \alpha}{1 - \operatorname{tg}^2 \alpha} = \frac{\delta^3}{l'(l'^2 - \delta^2)}.$$

Dans la majorité des cas étudiés, la valeur de δ ne dépassait pas sept dixièmes de millimètres, entre 0 et 1000°. Supposons-la de 1 mm. L'erreur correspondante est

$$\frac{1}{9(81 - 1)} = \frac{1}{720}.$$

Soit δ' la valeur réelle de la différence de dilatation, on a :

$$\frac{\delta - \delta'}{l'} = \frac{1}{720} \text{ ou } \delta - \delta' = \frac{9}{720} = \frac{1}{80} \text{ mm.}$$

Soit une erreur relative sur la dilatation de 1,2 %.

D'autres causes d'erreur, qui peuvent s'introduire, proviennent des déplacements soit de la tige, soit des points d'articulation du miroir. On verra plus loin les dispositifs employés pour réduire au minimum ces erreurs.

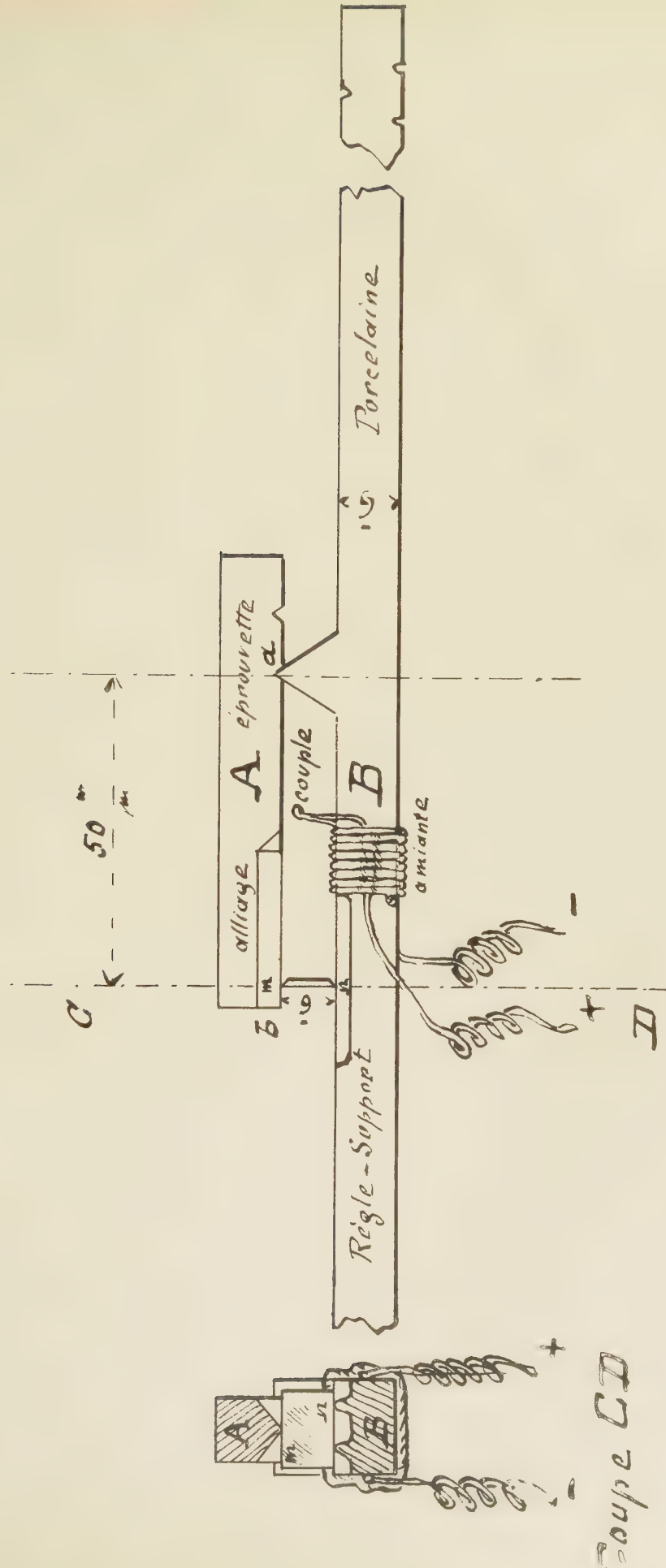
Support. — Le support de l'éprouvette métallique est constitué par une longue règle en porcelaine cuite vers 1400°, ayant une section rectangulaire de 15×9 mm. et une longueur de 350 mm. environ; cette règle est surmontée, sur sa largeur, par une pièce prismatique triangulaire, venue de moulage et de cuisson avec elle.

A une distance de 50 mm. environ de la projection de l'arête du prisme triangulaire, deux entailles obliques, faites sur les dièdres latéraux de la règle,



Fig. 1

Fig. 2



jusqu'au voisinage d'une gouttière médiane, forment des angles vifs sur lesquels, l'arête inférieure du miroir en silice ne portera que par deux points de contact de surface très réduite; sur ces angles vifs, un trait de lime distant exactement de 50 mm., à la température de 15°, de la projection de l'arête prismatique sur le plan supérieur de la règle, assure à l'arête inférieure du miroir une position identique pour chaque mesure.

Miroirs. — Les miroirs ont été préparés avec de la silice fondue au four électrique. On taille des lames de 1 mm. environ d'épaisseur. L'une des faces est soigneusement polie; l'autre reste dépolie. Deux arêtes parallèles de la face dépolie sont abattues jusque dans le plan de la face polie de façon à former deux arêtes vives servant d'appui au miroir. La hauteur de chaque miroir est exactement de 9 mm., sa largeur est de 12 mm. environ.

Éprouvettes à dilatation. — Les éprouvettes d'alliage à étudier ont 7 cm. de longueur et 1 cm² de section.

Les alliages siliciés étant d'une extrême dureté et très cassants, il ne fallait pas songer à établir des éprouvettes par dégrossissage et limage d'un petit lingot: il fallait procéder par coulée. Pour cela, j'ai établi un premier modèle d'éprouvette en plâtre portant tous les dispositifs nécessaires de manière à éviter d'avoir à retoucher aux éprouvettes après coup; ces dispositifs sont, à une extrémité, deux rainures perpendiculaires au grand axe, profondes de 1 mm., larges de 2, et à section triangulaire, à l'autre extrémité, une arête dans le plan même du grand axe de l'éprouvette, et constituée par l'intersection de deux plans pris sur les deux arêtes qui limitent la face où ont été faites les rainures.

J'ai préparé, d'autre part, un sable de fonderie par mélange de :

{ Sable jaune à lapin	2 vol.
{ Kaolin	1

Ce mélange fut passé au tamis 40, puis il fut humidifié avec 8 % environ de son poids d'eau, retamisé à un tamis n° 6 et placé dans des petits « têts » en terre réfractaire. Dans chacun de ces têts, au moyen du modèle en plâtre savonné, j'ai fait deux moules à éprouvette présentant la contrepartie des petits dispositifs que devait comporter l'éprouvette. Dans ces deux premiers moules, j'ai coulé du laitton dans lequel j'ai placé, avant solidification complète, deux petites tiges pour manœuvrer plus facilement ces « éprouvettes modèles ». Ces deux modèles en laitton, beaucoup plus résistants que le plâtre, m'ont servi par la suite à faire le « creux » des moules en sable de fonderie, dans lesquels devaient être coulés les alliages siciliés, à raison de deux éprouvettes de chaque alliage par « têt ».

Pour la coulée de ces alliages, il est indispensable, principalement avec les alliages du chrome, dont les points de fusion sont très élevés, de fondre au moins 400 à 500 gr. d'alliage, sous peine de voir, par suite de manque de « volant calorifique », l'alliage se figer au moment de la coulée, en un jet qui se

solidifie sans remplir les moules à éprouvette. Même en opérant avec 500 gr. de silico-ferro-chrome, il est indispensable d'opérer la coulée sans la plus petite perte de temps et sans un mouvement inutile.

Bien entendu les moules en sable de fonderie, avant de recevoir la coulée, doivent avoir fait un séjour de 3 heures dans une étuve à 120°, sous peine de donner lieu à des projections de métal fondu ou de produire des éprouvettes mal formées et bulleuses.

Les éprouvettes coulées se sont refroidies lentement dans leur moule de sable, depuis leur température de coulée jusqu'à la température ambiante.

Le four qui a servi à fondre les 500 gr. de chaque alliage est un four Mecker de grande taille contenant un creuset en plombagine. La température maxima que j'ai pu atteindre en 1 heure 1/2 a été de 1620° mesurés au pyromètre Le Chatelier.

L'arête de ces éprouvettes, qui devait porter sur le tranchant supérieur du miroir de silice, fut avivée au moyen d'une lime en carbure de silicium aggloméré, de manière à supprimer les petits reliefs de métal dus aux interstices des grains de sable du moule, et à présenter ainsi un tranchant régulier.

Une des deux rainures de l'éprouvette, perpendiculaire à l'axe, est alors emboîtée sur l'arête prismatique de la règle support, puis l'arête inférieure du miroir est logée dans la rainure faite sur les angles vifs du support, pendant que l'on fait porter le tranchant de l'éprouvette sur l'arête supérieure du miroir, en maintenant la verticalité de ce dernier.

Le système ainsi formé est suffisamment stable pour que de petits chocs ne produisent pas de changement dans la position du miroir.

Quand les éprouvettes métalliques sont constituées par des alliages du fer, du cuivre, du manganèse, etc., peu riches en silicium, elles sont assez oxydables; aussi, pour éviter l'action des oxydes de ces métaux sur le silicate d'alumine de la règle en porcelaine, faut-il interposer, au point de contact du métal avec le support, une très mince lame de platine qui empêche toute adhérence.

Appareil de chauffage. — L'appareil qui a servi à chauffer les éprouvettes d'alliage fut un four électrique à résistance, que j'ai fabriqué de la manière suivante, après avoir essayé plusieurs dispositifs qui donnèrent de moins bons résultats comme durée.

Sur un tube en terre réfractaire de 42 mm. de diamètre intérieur et de 310 mm. de longueur, rendu imperméable aux gaz par imprégnation de silicate de soude neutre et cuisson consécutive, j'ai enroulé régulièrement au moyen d'un dispositif particulier, des spires hélicoïdales de fil de nickel de 1,2 mm. de diamètre; ce fil fut enroulé à une température de 300° environ, après avoir été recuit au rouge sombre.

Le tube réfractaire, armé de son fil de nickel, fut placé dans un tuyau en tôle, ayant 120 mm. de diamètre et environ 290 mm. de longueur; une des extrémités de ce tuyau fut fermée par un lut de silicate de soude et d'amiante pulvérisée et l'intervalle des deux tubes fut rempli avec de l'alumine calcinée en poudre sèche et fortement tassée; puis, l'autre extrémité du tuyau fut égale-

ment fermée avec le même lut; après dessiccation des luts, l'ensemble des deux tubes fut centré dans un autre tuyau de plus grandes dimensions, ayant 220 mm. de diamètre et 310 mm. de longueur; comme précédemment, une des extrémités de l'espace annulaire fut fermée par un lut de silicate de soude et d'amianté et l'espace annulaire des deux tubes fut rempli de charbon de bois pilé qui constitua un excellent isolant; l'autre extrémité de l'intervalle annulaire fut fermée par le même lut.

Grâce à cet isolement parfait, la température du tube intérieur se maintient constante sur une longueur de 7 cm. de part et d'autre du petit axe du four; or, comme l'éprouvette à dilatation a une longueur de 7 cm. environ, elle se trouve donc placée dans un cylindre d'égale température ayant le double de sa longueur. Un tel four absorbe un courant de 20 à 22 ampères réglable par une résistance, le courant primaire ayant 110 volts.

Ce four est placé sur deux grandes briques en carbonate de chaux posées à plat l'une sur l'autre et scellées par une mince couche de plâtre (planche XXXI, fig. 1, p. 100 *bis*).

La règle-support en porcelaine et son éprouvette sont glissées dans le four, avec précaution, et les deux extrémités de la règle-support sont placées sur deux grandes briques en carbonate de chaux: ce corps a la propriété d'avoir une conductibilité calorifique sensiblement nulle, par suite il est incapable d'amener des causes d'erreur résultant de l'allongement vertical des briques sous l'influence de la chaleur rayonnée par le four; celle-ci est d'ailleurs très faible, environ 45° pour une température de 1000° au centre du four.

L'une des extrémités de la règle-support en porcelaine, qui porte des rainures, est bloquée dans un encastrement pratiqué dans la brique en carbonate de chaux; elle est maintenue fixe dans cet encastrement, au moyen d'un peu de plâtre; ce dernier est préservé de la chaleur rayonnée par le tube central incandescent, au moyen d'amianté en fibres, qui supprime, en même temps, toute circulation d'air autour de l'éprouvette métallique.

L'autre extrémité de la règle-support est libre et repose sur un petit morceau de glace laminée, et encastré dans l'autre brique en carbonate de chaux; ce dispositif facilite le glissement qui résulte de l'allongement de la règle-support sous l'influence de la chaleur.

Les deux briques en carbonate de chaux qui supportent les extrémités de la règle en porcelaine sont établies de niveau sur le lit de plâtre, elles sont, de plus, isolées des deux briques qui portent le four.

L'encastrement de la règle support en porcelaine dans le bloc de carbonate de chaux où elle est fixée, est effectué de manière que la position de cette règle — une fois qu'elle a été exactement repérée — reste toujours identique. Bien entendu la position de la règle-support et de son éprouvette est telle qu'en aucun point il n'y ait de contact entre la règle ou l'éprouvette et le four.

Dans l'espace limité par la face supérieure de la règle, la face inférieure de l'éprouvette, la face arrière du miroir et la face avant de la pièce de porcelaine prismatique, se trouve la soudure du couple thermo-électrique de Le Chate-

lier ; sa position, fixée sur la règle de porcelaine au moyen d'un peu de fil d'amiante, est telle que la soudure soit très voisine du milieu de la face inférieure de l'éprouvette sans toutefois la toucher. Les fils du couple ont une longueur de 80 cm. ce qui permet de porter l'ensemble des soudures froides loin du rayonnement du four ; je me suis assuré qu'une variation de 10° aux soudures froides, pour une température constante de la soudure chaude, est sans aucune influence sur la déviation du galvanomètre. Dans les expériences faites, la variation de température des soudures froides n'a d'ailleurs jamais dépassé 4° au cours de chaque expérience.

Appareil de mesure. — Cet appareil se compose d'une colonne verticale fixée sur un pied à trois vis calantes. Sur cette colonne peut glisser et être fixée en une position quelconque, par une vis de pression, une virole portant une règle divisée en millimètres. Cette règle porte elle-même un chariot, mobile sur toute sa longueur, qui est muni d'un vernier permettant d'apprécier le dixième de millimètre.

Sur ce chariot est greffée une boîte cubique contenant un prisme à réflexion totale, sur l'une des faces rectangulaires duquel est tracé un trait horizontal éclairé par une source lumineuse : la face à 45° du prisme à réflexion totale ayant pour objet de diriger les rayons lumineux dans la direction de l'axe du tube de chauffe.

Comme le pouvoir réfléchissant du miroir en silice diminue au fur et à mesure que l'éclat du four devient plus vif, la source lumineuse qui envoie le rayon sur le miroir de silice peut n'être plus assez intense pour permettre de distinguer son fil de repère ; la petite lampe électrique, de quelques bougies, primitivement fixée à l'appareil ne permet pas de faire de mesures au delà de 800° . Pour pouvoir effectuer des mesures de dilatation jusqu'à 1000° , j'ai remplacé cette petite lampe par une lampe électrique Nernst, à filaments de magnésie.

Sur le tube portant la règle divisée et le système éclairant, peut coulisser un anneau portant une lunette mobile dans un plan vertical, de façon à pouvoir faciliter l'admission des rayons réfléchis sur le miroir suivant la direction de l'axe de la lunette.

Cette lunette porte en outre un réticule composé de deux fils croisés.

Pour se servir d'un tel appareil, on place le système composé du support de la tige dont on mesure la dilatation et du miroir dans le tube de porcelaine. Puis on place en avant l'appareil de mesure, en s'arrangeant de façon que la face avant de la règle soit à 45 cm. du miroir.

J'indique ici quelques dispositifs employés pour assurer la constance des conditions opératoires. La lunette était placée sur une glace laminée scellée sur la table, au moyen d'un bain de plâtre et nivelée soigneusement, puis j'ai orienté deux des trois pieds à vis calantes de la lunette de telle façon que leur plan fut parallèle à la face avant du four ; par deux « coups de niveau » pris à angle droit sur le fût de l'appareil, j'en ai déterminé la verticalité au moyen des vis calantes.

Puis, la lunette fut déplacée de telle manière que la face avant de la règle

graduée fut exactement à 450 mm. de la face avant du miroir en silice. Cette position de la lunette ayant été correctement déterminée, j'ai scellé, au moyen de plâtre, sur la glace laminée une règle en bois bien sec à faces parallèles et planes, de telle manière qu'un des côtés de cette règle fût en contact avec les deux vis calantes et parallèles au miroir. Par ce procédé, la lunette s'est toujours trouvée correctement mise en place sans aucun tâtonnement, par le fait même que ces deux vis calantes d'avant, étaient au contact de la règle scellée.

On vise alors, dans la lunette, par réflexion sur le miroir, l'image horizontale du fil du prisme éclaireur, on l'amène en coïncidence avec les fils croisés du réticule de la lunette, et on déplace la lunette de façon à faire passer l'image de la raie par la croisée du réticule.

Pour cela, on cherche d'abord par tâtonnements à faire tomber dans la lunette le faisceau lumineux réfléchi par le miroir. Puis, changeant la mise au point de la lunette, on vise le miroir et on déplace tout l'appareil parallèlement à lui-même, de façon à amener la croisée du réticule au centre du miroir. Enfin, remettant au point sur la raie, on la ramène sur la croisée des fils.

La position de la lunette ainsi réglée sera maintenue invariable pendant toute la durée des expériences. On ramènera l'image de la raie, sur la croisée du réticule, en déplaçant seul le prisme éclaireur qui porte cette raie.

Pour faire une expérience, on commence par noter la division de la règle en coïncidence avec le zéro du vernier et on chauffe le système peu à peu, en fixant l'ampérage du four électrique, au moyen d'un rhéostat, à la valeur convenable déterminée par une expérience préliminaire pour que la température de 1000° soit atteinte en une heure et demie.

Il faut avoir soin de protéger l'extrémité du four, du côté où on fait les mesures, contre les courants d'air, au moyen d'une toile d'amiante, car le moindre souffle venant créer des remous dans les couches d'air chauffées par le rayonnement du tube incandescent, fait osciller les rayons lumineux de la mire et les petites oscillations ainsi produites, bien que de faible amplitude, rendent les visées de la mire plus difficiles.

J'ai effectué les visées de deux en deux minutes de la manière suivante : 1° La mire de la source lumineuse et la croisée des réticules de la lunette sont amenées en coïncidence, puis immédiatement la température est lue d'après la déviation du galvanomètre ; la température monte assez lentement pour être considérée comme stationnaire pendant le très court intervalle de temps qui sépare ces deux opérations ; 2° Le déplacement de la source lumineuse est lu sur la règle graduée ; 3° Les chiffres mesurant les déplacements de la source lumineuse et du « spot » du galvanomètre sont inscrits et la constance de l'ampérage vérifiée. Toutes ces opérations nécessitent au maximum une minute, pendant la seconde minute disponible entre deux mesures, j'ai suivi de l'œil, à la lunette, les déplacements de la mire lumineuse, de façon à laisser échapper le moins possible de points singuliers dans les phénomènes de dilatation.

Il serait à souhaiter qu'un enregistrement automatique des variations de dilatation fût créé, d'une part, pour être absolument certain de l'inscription

fidèle de tous les phénomènes de dilatation survenus au cours d'une expérience et, d'autre part, pour éviter la fatigue des yeux qui devient très grande au bout de quelque temps.

Expériences. — L'étalonnage de la règle support en porcelaine fut déterminé par dilatation comparée avec celle d'une tige en silice fondue : connaissant le coefficient moyen de dilatation de la silice fondue de 100° en 100°, entre 0° et 1000° (1), il était possible de calculer le coefficient de dilatation de la règle-support, dans le même intervalle de température.

Dans le tableau suivant, la seconde colonne, donnée à titre de référence, comporte les chiffres déterminés par H. Le Chatelier par sa méthode de mesure directe des allongements d'une tige étalon en porcelaine de Bayeux (2). Les troisième et quatrième colonnes comportent les résultats que j'ai trouvés par deux expériences faites sur une règle-support en porcelaine : ces chiffres correspondent aux allongements obtenus par différence avec la dilatation de deux baguettes en silice fondue.

Dans ce tableau, les allongements sont portés en millimètres et correspondent à une longueur initiale de la règle-support de 100 mm. :

Températures	Allongements de la tige étalon en porcelaine de Bayeux, déterminés par mesure directe par H. Le Chatelier.	Allongements de la règle-support en porcelaine déterminés par mesure indirecte au moyen de la silice fondue.	
		1 ^{re} expérience	2 ^e expérience
—	—	—	—
0°	»	»	»
15	»	0,00	0,00
95	»	»	»
280	0,11	»	»
315	»	0,105	»
490	0,21	»	»
500	»	0,186	0,196
725	»	0,308	»
855	»	0,367	0,371
860	0,40	»	»
907	»	0,376	»
1000	0,47	0,423	0,428
1022	»	0,435	»
1060	0,48	0,458	0,456

Ces résultats assignent à la règle-support en porcelaine un coefficient moyen de dilatation entre 1060° — 15° de 0,00000438. En calculant sur cette base les allongements de 100 en 100° et en les comparant aux résultats obtenus avec la tige étalon en porcelaine de Bayeux, on établit le tableau suivant :

(1) H. Le Chatelier, *C. R.*, CXXX, p. 4703, 1900.

(2) Id., *Bull. de la Soc. d'Encouragement*, « Sur la dilatation des pâtes céramiques », février 1895 ; Sainte-Claire Deville et Troost, *C. R.*, « Sur la dilatation des pâtes céramiques », LIX, p. 462, 1864 ; Holborn et Wien, *Bull. Soc. Encouragement*, Id., I, p. 4042, 1892 ; Damour, *Id.*, id, février 1897.

Températures	Allongements en 1/100 de millimètres	
	Tige étalon en porcelaine de Bayeux	Règle-support en porcelaine
—	—	—
0°	»	»
15	»	0,00
100	3,3	3,7
200	7,5	8,1
300	11,9	12,4
400	16,6	16,8
500	21,5	21,2
600	26,6	25,6
700	30,7	30,0
800	36,7	34,3
900	40,0	38,7
1.000	47,0	43,1
1.060	48,0	45,8

Les différences entre les chiffres mesurant les allongements de la tige étalon en porcelaine de Bayeux et la règle-support en porcelaine sont dues principalement à la différence vraisemblable de composition des deux porcelaines et à la différence probable de leur température de cuisson : facteurs qui tous deux modifient la valeur des allongements.

Toutefois, ce coefficient de dilatation de 0,00000438 entre 1000° — 15° rentre dans l'ordre des chiffres obtenus pour les différentes porcelaines et il est suffisamment approché des valeurs trouvées par la méthode directe pour avoir été adopté dans les calculs qui ont servi à établir les coefficients moyens de dilatation des alliages siliciés étudiés (courbe O, planche XXXIV, p. 116 *bis*).

Dans les résultats concernant les dilatations, les allongements sont rapportés à une éprouvette de 100 mm. de longueur à 15° et sont exprimés en centièmes de millimètres.

Dans l'intervalle de chaque température figure le coefficient moyen de dilatation $\frac{da}{L dt} \times 10^6$ de 100° en 100°.

Le coefficient moyen α entre 1.000° et 15° a été déterminé en prenant la moyenne arithmétique 1° du coefficient moyen déduit de la valeur de l'allongement à 1000°, soit α_1 , et 2° de la moyenne arithmétique de la somme des coefficients moyens de 100 en 100° jusqu'à 1000°, soit α_2 : les chiffres correspondant à ces trois coefficients moyens seront donnés pour chaque alliage.

Bien que la méthode de mesure employée ne possède pas une précision telle que l'on puisse tenir compte des millièmes de millimètres — puisque son exactitude s'arrête aux centièmes de millimètres — j'ai cependant laissé figurer, dans les résultats, les chiffres correspondant aux millièmes. La raison en est qu'ils m'ont servi ainsi, et que le fait de les arrondir, après coup, en centièmes de millimètres, pourrait conduire à des résultats assez différents de ceux obtenus précédemment.

Pour toute une série d'alliages à teneur variable en silicium, l'influence de la trempe sur la dilatation a été également étudiée.

Pour cela, la trempe a été effectuée par chauffage des éprouvettes d'alliage dans un bain de chlorure de baryum fondu, très liquide, à 1000° environ et, l'équilibre de température ayant été atteint, chaque éprouvette fut trempée séparément dans de l'eau froide à 15° où elle fut vivement agitée.

Dans les graphiques, les courbes correspondant aux éprouvettes refroidies normalement, depuis leur température de coulée, sont représentées par un trait fort, tandis que celles qui correspondent aux éprouvettes trempées sont figurées par un trait mince.

Avant d'aborder l'étude des alliages siliciés, voici la dilatation du carbure de silicium cristallisé. Pour en effectuer la mesure, j'ai taillé l'éprouvette dans un morceau de carbure de silicium « compact » (1), formé par des cristaux extrêmement petits, enchevêtrés, et constituant ainsi un solide, à grain très fin, un peu poreux et ne contenant aucun agglomérant.

Carbure de silicium cristallisé industriel.

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$.
15°	»	—
100	5,6	6,58
200	11,0	5,39
300	15,6	4,59
400	19,8	4,19
500	24,2	4,39
600	28,5	4,28
700	32,7	4,18
800	37,1	4,38
900	40,1	2,98
1.000	42,8	2,68
1.010	43,1	2,98
1.065	45,1	3,63
$\alpha 1 (1000^\circ - 15^\circ)$		0,000.004.34
$\alpha 2$		4.36
α moyen		0,000.004.35

Planche XXXIV, p. 116 bis (courbe I).

(1) Baraduc-Muller, *Revue de Métallurgie*, « Le carborundum », février 1909; *Bulletin de la Soc. des Ing. civils*, novembre 1908.

Silicium fondu.

Ce silicium cristallisé contenait 2 % environ de carbure de silicium cristallisé et quelques traces de fer à l'état de ferro-silicium.

Après coulée, lors du refroidissement des éprouvettes de silicium, il se produisit, vers 1000°, un dégagement abondant de métalloïde liquide sous forme de petits cylindres vermiculaires sortant de la surface déjà solidifiée : c'était donc l'indication de l'augmentation de volume subie par le silicium en se refroidissant; cette sortie de métal liquide persista pendant une chute de température assez longue.

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
—	—	—
15°	»	
100	5,1	6,00
200	10,3	5,18
300	15,0	4,69
400	19,3	4,29
500	23,2	3,89
600	27,2	3,99
700	32,1	4,88
800	42,6	10,46
900	45,9	3,28
1.000	46,1	0,19
1.055	47,3	2,17
Points singuliers		$\frac{da}{dt} \times 10^6$
607°	27,4	—
700	32,1	5,05
805	43,1	10,47
835	44,4	4,30
900	45,9	2,30
790	45,3	-0,85
1.000	46,1	2,66
—	—	0,80

Le coefficient (1) de dilatation du silicium fondu est donc sensiblement cons-

(1) Fizeau, « Sur la dilatation du silicium », *C. R.*, LXVIII., p. 1125, 1869. $\alpha = 0,000.007.63$.
 $\theta = 400$

	Points singuliers	$\frac{da}{dt} \times 10^6$
1.025	46,3	—
1.055	47,3	3,33
α 1 (1.000° — 15°)	$= 0,000.004.68$	
α 2	4.68	—
α moyen	$= 0,000.004.68$	

Planche XXXIV, p. 116 *bis* (courbe II).

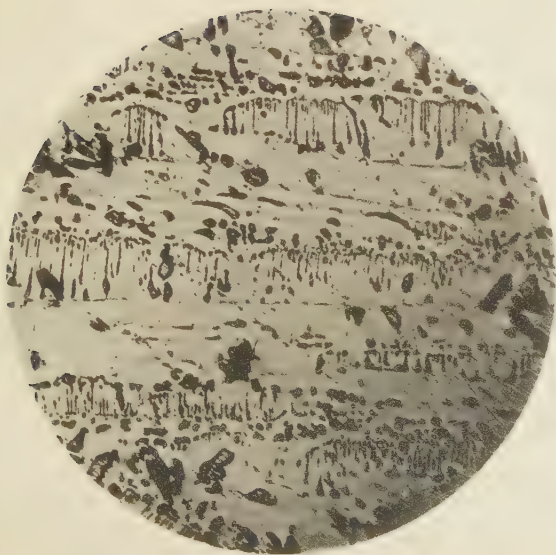
tant entre 200° et 700°; à partir de 700°, il augmente d'une manière brusque jusqu'à 805°, de 805° à 835° il reprend la même valeur qu'auparavant, il recroît ensuite, mais plus faiblement, jusqu'à 900°, température à partir de laquelle il diminue en devenant négatif, pour recroître ensuite positivement jusqu'à 1000°, puis plus faiblement encore jusqu'à 1025°, température à partir de laquelle il croît rapidement et tend à se rapprocher de sa valeur primitive.

Il resterait à déterminer si la cause de cette anomalie subite dans la dilatation est bien due à une forme allotropique du silicium, seulement stable à partir de 700°.

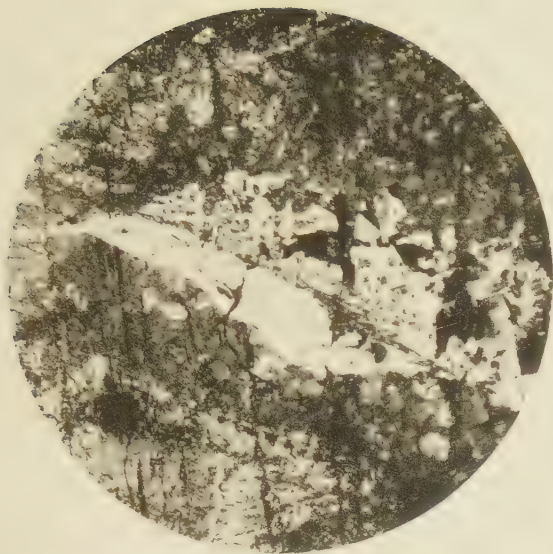
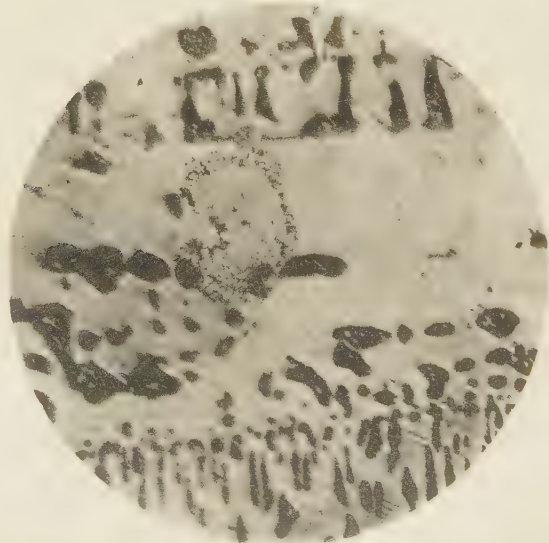
Cet accroissement subit de dilatation a été constaté, avec des degrés d'énergie différents, dans des alliages siliciés renfermant un excès de silicium libre sous forme de solution solide ou d'eutectique; au contraire, dans les alliages où tout le silicium est saturé par un métal, cette augmentation subite dans la dilatation n'a pas été constatée.

Ferro-silicium industriel à 75 % de silicium.

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
15°	»	—
100	5,9	6,94
200	10,7	4,79
300	15,7	4,99
400	20,6	4,89
500	25,6	4,99
600	30,6	4,98
700	36,3	5,68
800	43,0	6,67
900	48,3	5,27
1.000	54,6	4,27
1.010	55,2	5,96



Brut de coulée
lentement refroidi.

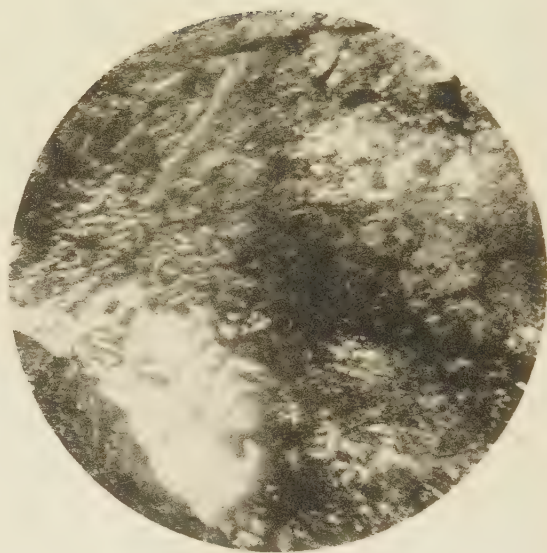


Ferro-Silicium
à 50 % de Si

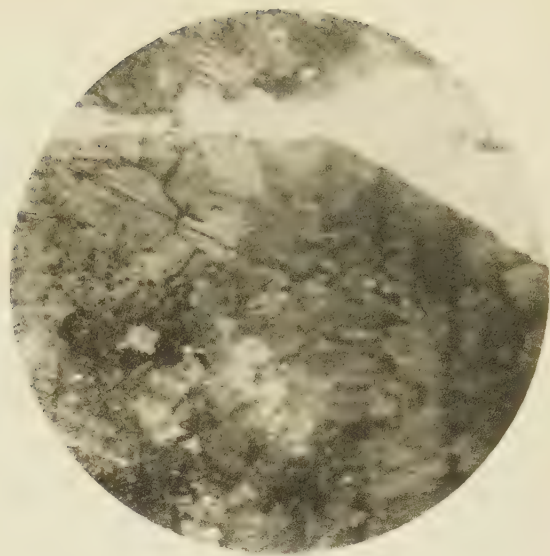
Même durée d'attaque

par

l'acide fluorhydrique alcoolique



Recuit à 1.025° en 1 h. 30



Points singuliers				$\frac{da}{dt} \times 10^6$
—				—
630°		33,1		
—	—	—	—	5,98
752		38,2		
—	—	—	—	6,93
820		44,3		
—	—	—	—	4,90
922		49,3		
—	—	—	—	6,70
1.010		55,2		
$\alpha 1 (1.000^\circ - 15^\circ) = 0,000.005.54$				
$\alpha 2$	—			5.34
α moyen	—			0,000.005.45

Planche XXXIV, p. 116 *bis* (courbe III).

Ici également, il faut noter un accroissement subit de dilatation entre 630° et 820°, puis entre 922° et 1010°. Cet accroissement affecte une allure analogue à celui du silicium et se produit à peu près aux mêmes températures : l'intensité de cet accroissement est seulement très diminuée. La cause en réside, peut-être, dans la nature de la solution solide du silicium, en excès dans un siliciure métallique et dans le faible pourcentage du silicium susceptible de prendre la forme allotropique à partir de 700°.

Ferro-silicium industriel à 50 % de silicium.

Températures	Allongements		$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
—	—		—
15°		»	
—	—	—	9,17
100		7,8	
—	—	—	8,78
200		16,6	
—	—	—	9,18
300		25,8	
—	—	—	10,07
400		35,9	
—	—	—	10,46
500		46,4	
—	—	—	11,84
600		58,3	
—	—	—	13,52
700		71,9	
—	—	—	47,36
800		119,6	
—	—	—	24,90
900		144,8	
—	—	—	15,96
1.000		161,0	
—	—	—	11,51
1.025		172,7	

Points singuliers		$\frac{da}{dt} \times 10^6$
635°	62,5	—
—	—	12,66
680	68,2	—
—	—	18,33
722	75,9	—
—	—	55,90
805	122,3	—
—	—	23,63
915	148,3	—
—	—	8,33
927	149,3	—
—	—	-22,14
955	143,1	—
—	—	9,33
970	144,5	—
—	—	54,66
1.015	169,1	—
—	—	36,00
1.025	172,7	—
α 1 (1.000° — 15°)		0,000.016.34
α 2	—	16.12
α moyen	—	0,000.016.23

Planche XXXIV, p. 116 *bis* (courbe IV).

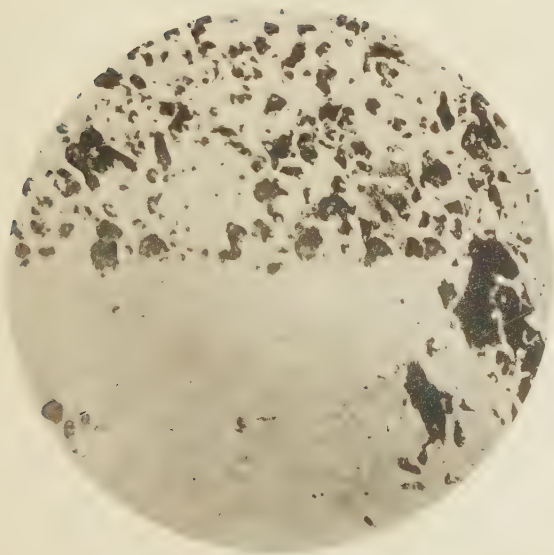
Ce ferro-silicium à 50 % donne lieu également à un phénomène de dilatation subite, sensiblement aux mêmes températures que le silicium fondu.

L'examen microscopique de l'éprouvette ayant servi à ces mesures de dilatation, a révélé un réseau extrêmement fin de petites fentes invisibles à l'œil nu. J'ai constaté sur la seconde éprouvette, brute de coulée, que ce réseau de fentes fines n'existait pas. Une nouvelle série de mesures de dilatation, faite avec cette seconde éprouvette a confirmé les chiffres trouvés par la première expérience, et quelques lents qu'aient été le chauffage et le refroidissement de cette seconde éprouvette, il a été impossible d'éviter l'apparition de ce réseau de fentes.

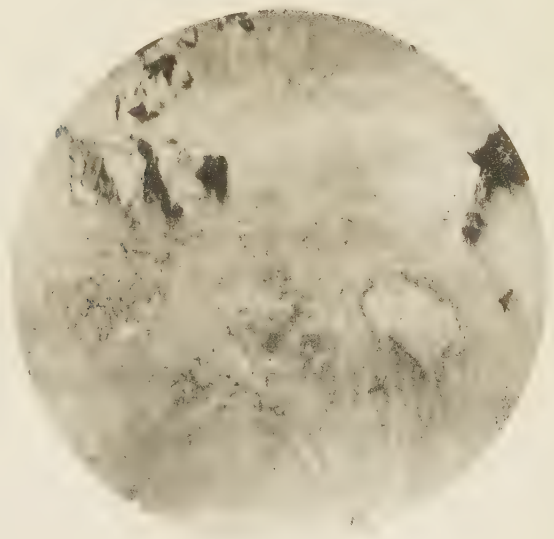
Au point de vue métallographie microscopique, une attaque par l'acide fluorhydrique alcoolique de ce ferro-silicium à 50 %, coulé et refroidi lentement, montre de grands cristaux blancs entourés d'eutectiques (la tache qui se trouve au centre du cliché, à fort grossissement, provient d'un défaut dans la gelatine) (planche XXXII, p. 110 *bis*).

Une attaque de même durée, par le même réactif, faite sur l'éprouvette de ce ferro-silicium ayant servi aux mesures de dilatation et par suite ayant été recuite à 1025°, montre l'apparition nette d'une solution solide. Au milieu de celle-ci, on distingue des plages du composé blanc primaire présentant encore quelques inclusions d'eutectique non transformées.

Une attaque, effectuée au moyen de la potasse à 20 %, et bouillante, pendant le même laps de temps, tant sur l'éprouvette brute de coulée que sur



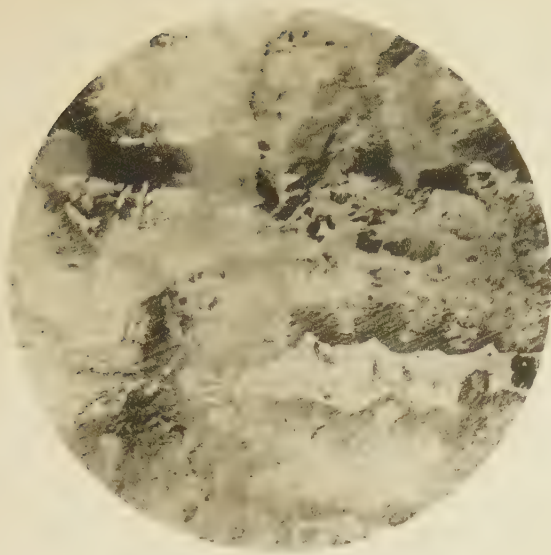
Brut de coulée
lentement refroidi



Ferro-Silicium
à 50 % de Si

Même durée d'attaque
par

une solution de Potasse à 20 % bouillante



Recuit à 1.025° en 1 h. 30



celle recuite, montre également la transformation de l'eutectique primaire en une solution solide (planche XXXIII, p. 112 *bis*).

Guertler et Tammann ont démontré que le composé Si¹ Fe, à 50 % de silicium n'existait pas et qu'il était constitué par un eutectique du composé Si Fe à 33,6 % de silicium, avec du silicium; ce qu'établit également la micrographie des éprouvettes de ferro-silicium à 50 % non recuites. Il faudrait donc admettre que le recuit d'un tel alliage transforme le silicium de l'eutectique en une variété allotropique se diffusant dans la masse du composé Si Fe, en y créant une solution solide, avec augmentation de volume.

D'après les micrographies, le silicium de l'eutectique avant recuit et le silicium de la solution après recuit, sont tous deux attaquables par l'acide fluorhydrique: seule la vitesse d'attaque diffère et est maxima pour le silicium de recuit.

Cette transformation physique, résultant du recuit, empêche tout naturellement de pouvoir obtenir des éprouvettes trempées: celles-ci en effet éclatent et s'effrittent en morceaux au moment de l'immersion.

Dans les ferro-silicium qui vont être étudiés maintenant, on ne constatera plus de dilatations anormales; en effet, ces alliages ont une composition voisine, par défaut, de celle des combinaisons définies telle que Si Fe à 33,6 % de silicium et que Si Fe² à 20,2 %; ils ne contiennent donc point de silicium libre et telle est la raison qui explique la régularité de leur dilatation.

Ferro-silicium industriel à 32 % de silicium.

Températures		Allongements		$\frac{da}{Ldt} \times 10^6$
—	—	—	—	—
15°	—	»	—	12,11
100	—	10,3	—	11,18
200	—	21,5	—	12,87
300	—	34,4	—	13,45
400	—	47,9	—	15,02
500	—	63,0	—	14,70
600	—	77,8	—	14,48
700	—	92,4	—	15,06
800	—	107,6	—	14,24
900	—	122,0	—	16,00
1.000	—	138,2	—	16,37
1.045	—	145,7	—	

α 1 (1.000°-15°)	=	0,000.014.03
α 2 —		13.91
α moyen —		0,000.013.97

Planche XXXIV, p. 116 *bis* (courbe V).

Ferro-silicium à 17,02 % de silicium.

Températures	Allongements	$\frac{du}{L dt} \times 10^6$
15°	»	—
100	7,5	8,82
200	17,7	10,19
300	29,4	11,67
400	43,7	14,25
500	59,5	15,73
600	76,7	17,69
700	93,3	16,47
800	110,4	16,94
900	125,9	15,33
1.000	143,3	17,18
1.010	145,8	24,64

α 1 (1.000° — 15°)	=	0,000.014.54
α 2 —		14.36
α moyen —		0,000.014.45

Planche XXXIV, p. 116 *bis* (courbe VI).

Ce même ferro-silicium, après trempe à 1000° dans de l'eau à 15°, donne :

15°	»	—
100	8,8	10,35
200	19,7	10,89
300	32,3	12,57
400	46,5	14,15
500	61,2	14,63
—	—	15,20

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
600	76,5	15,77
700	92,4	18,33
800	110,9	14,73
900	125,8	17,57
1.000	143,6	23,66
1.010	146,0	
$\alpha 1 (1.000^\circ - 15^\circ) =$	0,000.014.57	
$\alpha 2$	14.41	
α moyen	0,000.014.49	

Planche XXXIV, p. 116 *bis* (courbe VI').

La trempe augmente donc le coefficient de dilatation d'un ferro-silicium à 17 % jusqu'à 500°; à partir de cette température le recuit intervient et ramène la dilatation de l'éprouvette trempée à être la même que celle de l'éprouvette brute de coulée et refroidie lentement.

Comme terme de comparaison avec la série des ferro-siliciums étudiés, voici les allongements d'une fonte grise de moulage contenant :

Silicium	1,65
Carbone	3,04
Phosphore.	1,3
Manganèse	0,2
Soufre	n. d.
	6,19

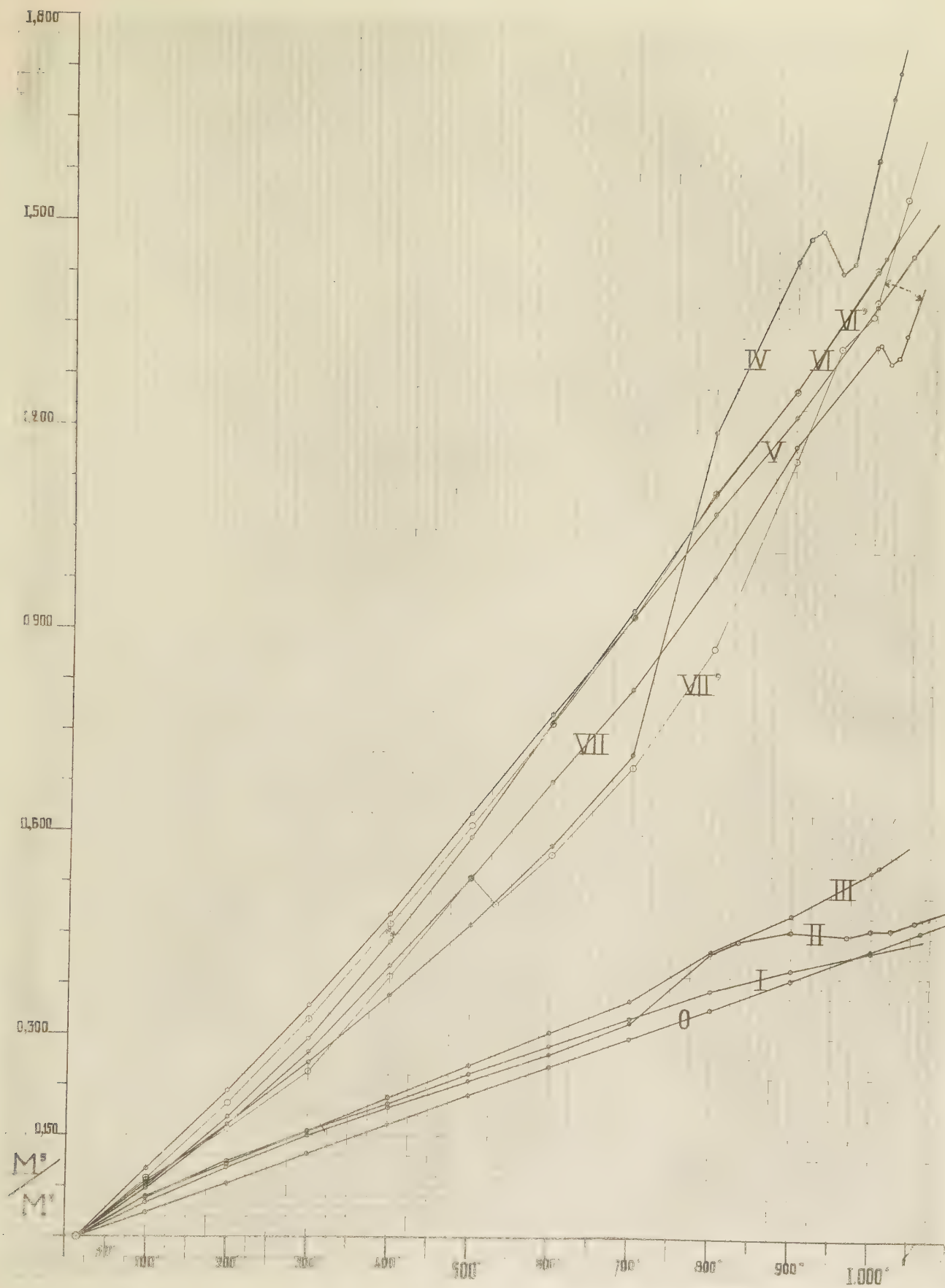
Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
15°	»	8,47
100	7,2	9,29
200	16,6	10,87
300	27,5	12,76
400	40,3	12,94
500	53,3	14,32
600	67,7	13,90
700	81,7	16,46

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
800	98,3	19,01
900	117,5	14,62
1.000	132,3	4,53
1.037	134,0	
Points singuliers		$\frac{da}{dt} \times 10^6$
720°	84,8	15,52
787	95,2	22,50
815	101,6	3,00
825	101,9	11,50
845	104,2	24,03
902	117,9	18,20
980	132,1	0,00
985	132,1	12,00
995	133,3	7,00
1.005	132,6	22,50
1.017	129,9	8,00
1.027	130,7	33,00
1.037	134,0	
$\alpha 1$ (1.000° — 15°)	0,000.013.43	
$\alpha 2$	13.26	
α moyen	0,000.013.34	

Planche XXXIV, p. 116 *bis* (courbe VII).

La même fonte trempée à 1.000° dans de l'eau à 15° donne :

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
15°	»	10,0
100	8,5	7,39
200	15,9	8,58
300	24,5	14,16



Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
400	38,7	14,54
500	53,3	3,68
600	57,0	13,02
700	70,1	17,47
800	87,7	27,65
900	115,6	23,03
1.000	138,9	40,78
1.037	154,2	
Points singuliers		$\frac{da}{dt} \times 10^6$
330°	28,0	15,25
450	46,3	14,00
500	53,3	13,00
530	49,4	10,85
600	57,0	12,66
690	68,4	17,50
810	89,4	29,19
897	114,8	29,65
955	132,0	12,25
995	136,9	41,19
1.037	154,2	
$\alpha 1$ (1.000° — 15°)		0,000.014.10
$\alpha 2$		13,95
α moyen		0,000.014.02

Planche XXXIV, p. 116 *bis* (courbe VII).

La trempe diminue donc le coefficient de dilatation de la fonte jusqu'à 900° environ; dans cet intervalle de température, elle fait apparaître à 500° un point singulier fortement accusé qui s'étend sur un intervalle de température de 30°; à partir de 905°, environ, le coefficient de dilatation de la fonte trempée augmente et ne donne plus lieu, d'une manière marquée, aux points singuliers constatés avec la fonte refroidie normalement après coulée (1).

(1) Le Chatelier, « Sur la dilatation des fontes, contribution à l'étude des alliages », *Bull. de la Soc. d'Encouragement*, p. 404, 1901; Charpy et Grenet, *Bull. de la Soc. d'Encouragement*, p. 464, 1903.

L'étude de la dilatation des alliages silicium-fer montre donc que le maximum de dilatation est réalisé jusqu'à 650°, environ, par l'alliage à 32 % de silicium, très voisin du composé Si Fe à 33,6 % de Si; puis de 650° à 750°, la dilatation maxima appartient à l'alliage à 17 % de silicium, sensiblement inférieur au composé Si Fe³ à 20 % de Si; à partir de 800° environ, la dilatation maxima est présentée par l'alliage à 50 % de silicium qui correspond à l'eutectique (Si Fe + Si); cet accroissement de dilatation subsiste jusqu'à plus de 1000° et semble dû à une variété allotropique du silicium de l'eutectique. En effet, cet alliage à 50 % de silicium passe, à partir de 700°, de la structure eutectique à la structure solution solide.

Ce même accroissement de dilatation se rencontre, dans le même intervalle de température dans le silicium à 97-98 % et correspond vraisemblablement à une variété allotropique du silicium, stable entre 700° et 1025°. Cette variété allotropique pourra vraisemblablement être mise en évidence par des trempes successives, effectuées dans cet intervalle de température, et par des études comparées faites avec le concours de la métallographie et de la résistance à l'action de l'acide fluorhydrique.

Si l'on compare les dilatations d'une fonte à 1,65 % de silicium (dans laquelle 75 % environ des 3 % de carbone qu'elle contient, sont à l'état de graphite et par suite sans action sensible sur sa dilatation), avec la dilatation d'un alliage ferreux de plus en plus riche en silicium, on constate que l'augmentation de la teneur en silicium produit l'augmentation de la dilatation.

jusqu'à 58 % de silicium pour les isothermes de 1.000°, 900°, et 800°			
jusqu'à 43 —	—	—	700°, 600°, 500° et 400°
jusqu'à 45 —	—	—	300
jusqu'à 48 —	—	—	200
jusqu'à 50 —	—	—	100

Planche XXXV, p. 118 *bis*.

Au delà de ces pourcentages, dans tout l'intervalle de température compris entre 15° et 1000°, la dilatation des alliages siliciés est inférieure à celle de la fonte à 1,65 % de silicium et diminue rapidement avec l'accroissement de la teneur en silicium; par contre entre 75 % et 97 % de silicium, la dilatation décroît très lentement.

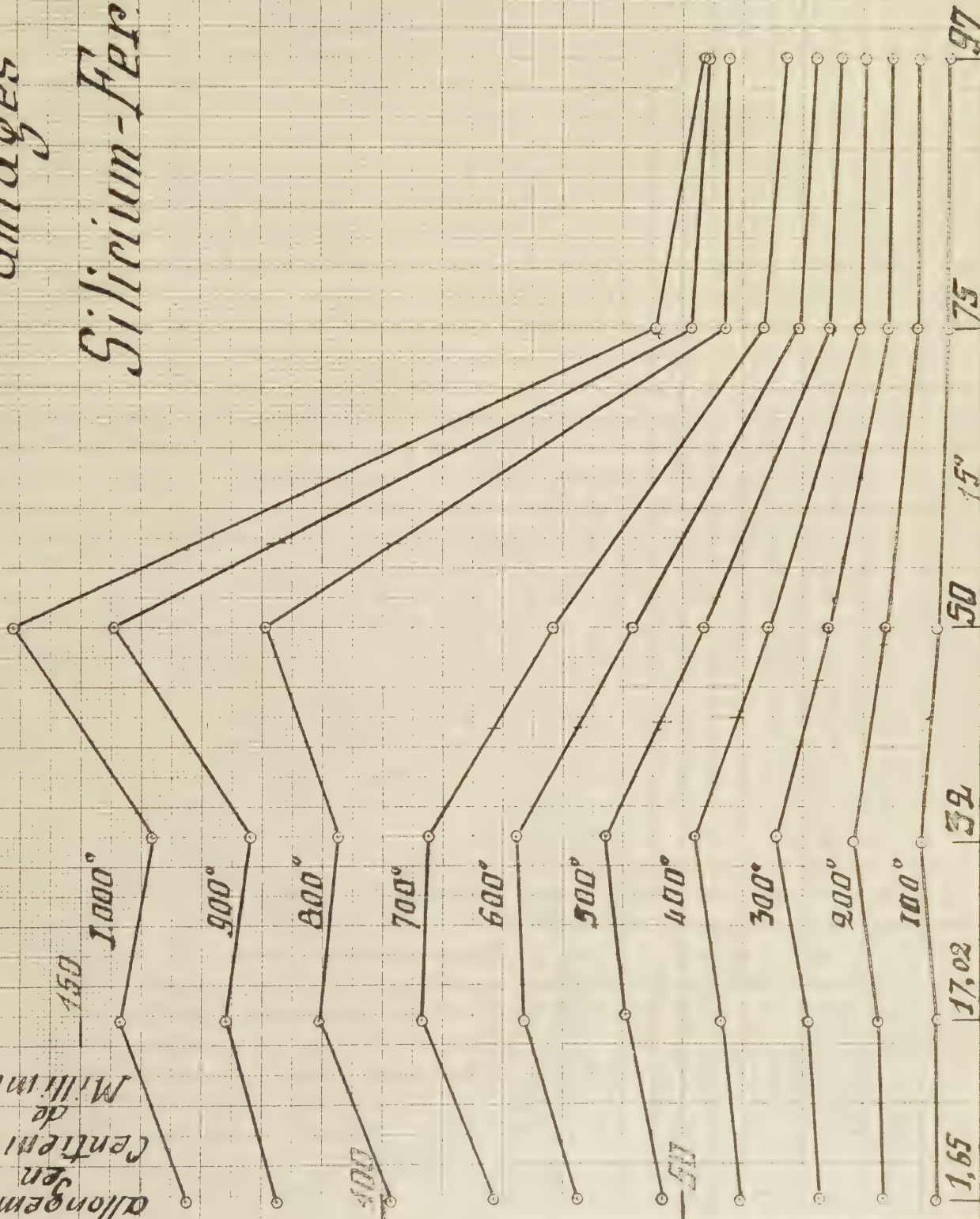
La régularité de la dilatation de l'alliage à 75 % étudié, montre, par comparaison, que la quantité de silicium contenu dans cet alliage et susceptible de prendre la forme allotropique à forte dilatation, est faible.

La trempe de la fonte à 1,65 % de silicium diminue un peu la dilatation jusqu'à 500°, où elle acquiert la même valeur que celle de la fonte non trempée; à partir de 500°, il se produit un point singulier et la dilatation de la fonte trempée devient très inférieure à celle de la fonte non trempée et cela jusqu'à 912°, où elle possède la même valeur que celle de la fonte non trempée; au delà de 912° la dilatation redevient nettement supérieure.

Le second point singulier de la fonte trempée apparaît à 905°, c'est-à-dire à

allongements
en
centimètres
de
millimètre

alliages
Silicium-Fer —



% Si

une température en avance de 50° sur la température qui correspond à l'apparition du point singulier de la fonte non trempée.

La trempe d'un alliage ferreux à 17 % de silicium augmente légèrement la dilatation jusqu'à 600° : de 600° à 1000° la dilatation de l'alliage trempé est égale à celle de l'alliage refroidi normalement.

Siliciures de nickel.

Le premier alliage de silicium et de nickel étudié avait la composition suivante :

Silicium	16,20
Nickel	80,6
Fer	2,5
Carbone	0,00
	99,30 %

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
—	—	—
15°	»	—
—	—	8,58
100	7,3	—
—	—	9,09
200	16,4	—
—	—	9,58
300	26,0	—
—	—	11,37
400	37,4	—
—	—	13,25
500	50,7	—
—	—	14,22
600	65,0	—
—	—	14,10
700	79,2	—
—	—	13,49
800	92,8	—
—	—	12,48
900	105,4	—
—	—	15,33
1.000	120,9	—
—	—	16,79
1.010	122,6	—

	Points singuliers	$\frac{da}{dt} \times 10^6$
—	—	—
—	—	15,25
540°	56,8	—
—	—	11,60
590	62,6	—
—	—	14,25
630	68,3	—
—	—	18,51

	Points singuliers.	$\frac{da}{dt} \times 10^6$
657	73,3	—
720	81,9	13,65
805	93,4	13,52
900	105,4	12,63
960	113,8	14,00
1.010	122,6	17,60
α 1 (1.000° — 15°)		0,000.012.27
α 2	—	12.14
α moyen	—	0,000.012.20

Planche XXXVII, p. 128 *bis* (courbe X).

La même éprouvette trempée à 1000° dans l'eau à 15° donne :

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
15°	»	—
100	7,5	8,82
200	17,3	11,19
300	27,2	9,88
400	39,0	11,77
500	53,0	13,95
600	68,2	15,12
700	84,4	16,09
800	101,2	16,66
900	116,7	15,34
1.000	131,8	14,93
1.015	134,2	15,79
	Points singuliers	$\frac{da}{dt} \times 10^6$
600°	68,2	—
710	86,0	16,18
810	102,8	16,80
—	—	15,36

	Points singuliers	$\frac{da}{dt} \times 10^6$
907	117,7	—
1.015	134,2	16,01
α 1 (1.000° — 15°)		0,000.013.88
α 2	—	13.37
α moyen	—	0,000.013.37

Planche XXXVII, p. 128 *bis* (courbe X').

La trempe de cet alliage augmente donc le coefficient de dilatation d'une façon continue. Elle supprime la diminution du coefficient de dilatation qui s'était produite entre 540° et 590° avec l'éprouvette non trempée; elle supprime également l'augmentation du coefficient de dilatation de l'éprouvette non trempée entre 630° et 657°; et au delà elle régularise l'allure générale de la courbe.

Le second alliage étudié avait la composition suivante :

Silicium	17,01
Nickel	75,00
Fer	7,6
Carbone	n. d.
	99,61 %

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
15°	"	—
100	7,3	8,58
200	16,5	9,19
300	26,5	9,98
400	38,1	11,56
500	50,9	12,75
600	66,1	15,12
700	80,8	14,60
800	95,6	14,68
900	109,2	13,47
1.000	122,4	13,05
	Points singuliers	$\frac{da}{dt} \times 10^6$
615°	68,3	15,08
815	97,8	14,75
950	115,8	13,33

α 1 (1.000° — 15°)	=	0,000.012.42
α 2	—	12.28
α moyen	—	0,000.012.35

Planche XXXVII, p. 128 *bis* (courbe XI).

Le même alliage trempé à 1000° dans de l'eau à 15° donne :

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^8$
15°	»	—
100	7,5	8,82
200	17,8	10,29
300	29,2	11,37
400	41,6	12,36
500	55,4	13,74
600	69,7	14,22
700	83,8	14,00
800	98,0	14,08
900	112,2	14,06
1.000	130,8	18,39

Points singuliers

A partir de 460° jusqu'à 942° le coefficient de dilatation cesse de croître et reste sensiblement constant et oscille de 14,25 à 14,33 ; puis :

		$\frac{da}{dt} \times 10^8$
—	—	14,33
942°	118,2	27,69
955	121,8	20,00
1.015	133,8	—

α 1 (1.000° — 15°)	=	0,000.013.27
α 2	—	13.13
α moyen	—	0,000.013.20

Planche XXXVII, p. 128 *bis* (courbe XI').

Par rapport à l'alliage précédent à 16,20 % de silicium, l'augmentation dans cet alliage de 0,8 % de silicium et de 5,1 % de fer augmente, tant pour l'éprouvette trempée que non trempée, le coefficient de dilatation.

La trempe de l'alliage à 17 % de silicium augmente également le coeffi-

cient de dilatation ; à partir de 460°, elle le maintient constant, puis, au delà de 942°, elle le fait croître très rapidement, alors que, avec l'éprouvette non trempée, le coefficient de dilatation croissait régulièrement jusqu'à 615° pour décroître ensuite régulièrement jusqu'à 1000°.

Le troisième alliage étudié était un alliage complexe renfermant, en plus du silicium et du nickel, du fer et du manganèse dans les proportions suivantes :

Silicium.	17,86
Nickel	39,00
Fer	28,3
Manganèse.	13,1
Carbone	0,30
	98,56 %

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
15°	—	—
—	»	—
100	9,6	11,29
—	—	—
200	21,8	12,18
—	—	—
300	37,3	15,46
—	—	—
400	54,4	17,03
—	—	—
500	72,2	17,70
—	—	—
600	91,5	19,16
—	—	—
700	112,4	20,71
—	—	—
800	134,4	21,75
—	—	—
900	152,3	17,66
—	—	—
1.000	167,4	14,87
—	—	—
1.005	168,6	23,60
	Points singuliers	$\frac{da}{dt} \times 10^6$
—	—	—
485°	69,4	17,60
—	—	—
665	103,9	19,16
—	—	—
700	112,4	24,28
—	—	—
820	138,7	21,91
—	—	—
927	156,8	16,91
—	—	—
992	165,6	13,53
—	—	—
1.005	168,6	23,00

α 1 (1.000° — 15°)	=	0,000.016.99
α 2	—	16.78
α moyen	—	0,000.016.88

Planche XXXVII, p. 128 *bis* (courbe XII).

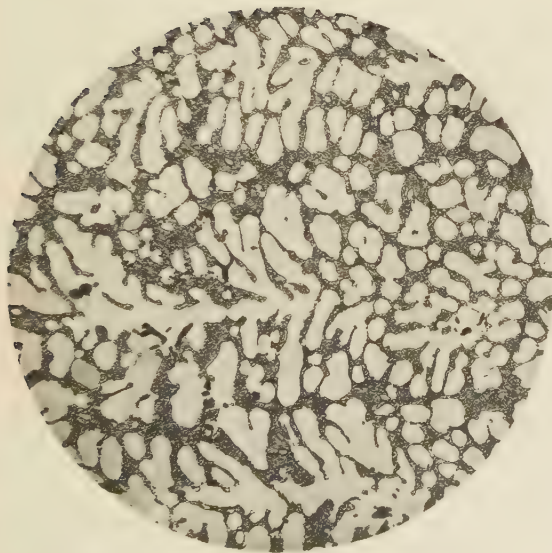
Le même alliage, trempé à 600° dans de l'eau à 15°, possède un coefficient de dilatation beaucoup plus faible que l'alliage refroidi normalement à partir de sa température de coulée, en effet :

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
15°	»	—
100	7,8	9,17
200	16,9	9,09
300	25,1	8,18
400	34,9	9,77
500	47,9	12,95
600	61,2	13,23
700	77,7	16,40
800	94,8	16,86
900	109,9	15,05
1.000	122,7	12,66
1.057	130,7	13,86
Points singuliers		$\frac{da}{dt} \times 10^6$
280°	24,1	—
337	27,2	5,43

De 337° à 565°, $\frac{da}{dt}$ est sensiblement constant et oscille de 12,26 à 12,64 ; à partir de 565° il recroît jusqu'à

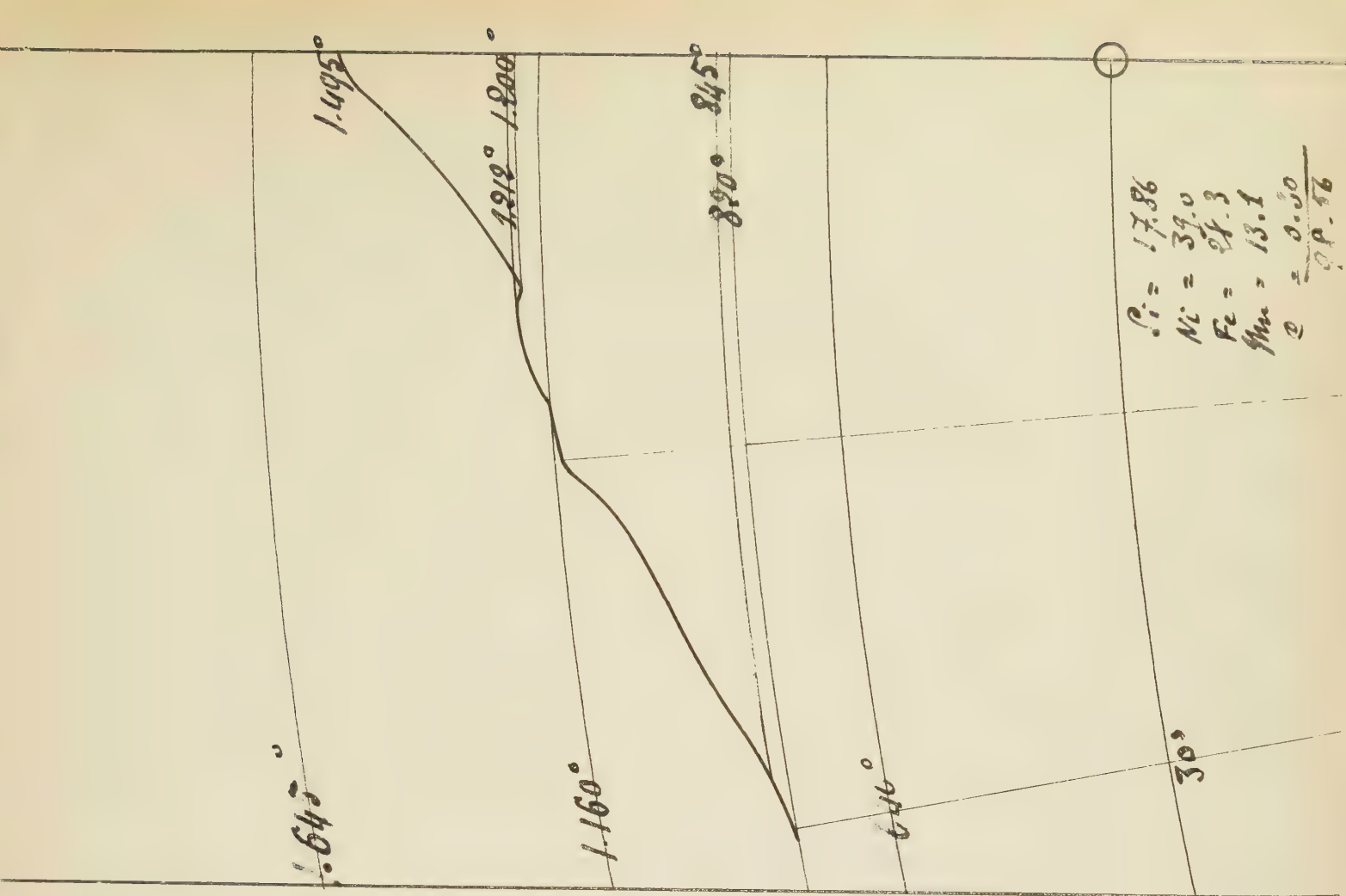
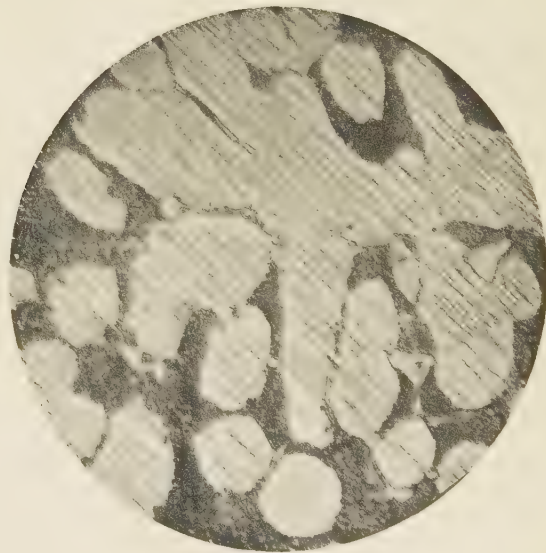
840	101,4	16,90
870	106,2	16,00
1.010	123,9	12,64
1.057	130,7	14,46
α 1 (1.000° — 15°)	=	0,000.012.45
α 2	—	12.33
α moyen	—	0,000.012.39

Planche XXXVII, p. 128 *bis* (courbe XII).



Si = 17.86
 Ni = 39.0
 Fe = 28.3
 Mn = 13.4
 C = 0.30

98.56 %



La cause d'une telle différence entre les chiffres mesurant les dilatations, fournis par les éprouvettes trempées et non trempées, est difficile à déterminer, étant donné la complexité de cet alliage. Toutefois, le siliciure de manganèse que renferme cet alliage semble en être seul la cause (voir p. 130 et suivantes).

La micrographie de cet alliage brut de coulée, après attaque à l'eau régale avec perchlorure de fer, montre une faible proportion d'un composé primaire puis une sorte d'eutectique, strié parallèlement, de formation secondaire et enfin une solution solide riche en métal libre. La micrographie de l'alliage recuit n'indique pas de changements notables dans la structure de l'alliage. La micrographie de l'alliage trempé montre que les stries parallèles du composé secondaire ont disparu et que la solution solide est plus homogène (Planche XXXVI, p. 124 *bis*).

Fontes au silicium-nickel.

Les mesures de dilatation qui suivent ont été faites sur une fonte contenant des proportions différentes de siliciure de nickel, et préparée ainsi qu'il a été décrit au chapitre III (siliciure de nickel).

La première fonte avait comme composition :

Silicium	4,27
Nickel	9,9
Carbone.	0,58
Phosphore et Manganèse	n. d.
	<u>14,75</u>

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
—	—	—
15°	»	—
—	—	10,82
100	9,2	—
—	—	11,98
200	21,2	—
—	—	14,36
300	35,6	—
—	—	17,73
400	53,4	—
—	—	11,93
500	65,4	—
—	—	11,92
600	77,4	—
—	—	12,99
700	90,5	—
—	—	20,61
800	111,3	—
—	—	25,61
900	137,2	—
—	—	41,92
1.000	179,7	—

Les chiffres de dilatation ont été arrêtés à 900° parce que à 950°, il se produit un commencement de ramollissement de l'alliage, accompagné d'une liquation d'un eutectique.

	Points singuliers	$\frac{da}{dt} \times 10^6$
387°	48,9	—
—	—	19,40
437	58,6	—
—	—	8,66
482	62,5	—
—	—	16,45
530	70,4	—
—	—	8,51
577	74,4	—
—	—	13,06
727	94,0	—
—	—	21,66
757	100,5	—
α 1 (900° — 15°)	= 0,000.015.50	
α 2	—	15.32
α moyen	—	0,000.015.41

Planche XXXVII, p. 128 *vis* (courbe VIII).

Le même alliage trempé à 900° dans l'eau à 15° donne :

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
15°	»	—
100	8,9	10,47
200	20,8	11,89
300	33,2	12,37
400	45,1	11,86
500	59,8	14,63
600	68,7	8,84
700	79,8	11,02
800	97,7	17,75
900	118,2	20,30
	Points singuliers	$\frac{da}{dt} \times 10^6$
312°	34,7	—
370	40,8	10,51
500	59,8	—
555	63,8	7,27
715	81,4	11,00

	Points singuliers	$\frac{da}{dt} \times 10^6$
912	120,6	—
—	—	9,00
942	123,3	—
—	—	46,15
955	129,3	ramollissement et déformation permanente
α 1 (900° — 15°)	0,000,013,35	
α 3	13.23	
α moyen	0,000,013.29	

Planche XXXVIII, p. 128 *bis* (courbe VIII').

La trempe diminue donc dans une forte proportion le coefficient de dilatation de cette fonte au siliciure de nickel.

La seconde fonte avait comme composition :

Silicium	6,93
Nickel	22,6
Carbone	0,35
Phosphore	0,9
Manganèse	0,2
	30,98 %

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
—	—	—
15°	»	—
—	—	11,03
100	9,4	—
—	—	11,78
200	21,2	—
—	—	12,97
300	34,2	—
—	—	16,05
400	50,3	—
—	—	17,51
500	67,9	—
—	—	19,17
600	87,2	—
—	—	17,15
700	104,5	—
—	—	22,27
800	127,0	—
—	—	16,59
900	143,8	—

	Points singuliers	$\frac{da}{dt} \times 10^6$
790°	125,4	—
—	—	16,72
900	143,8	—
—	—	14,81

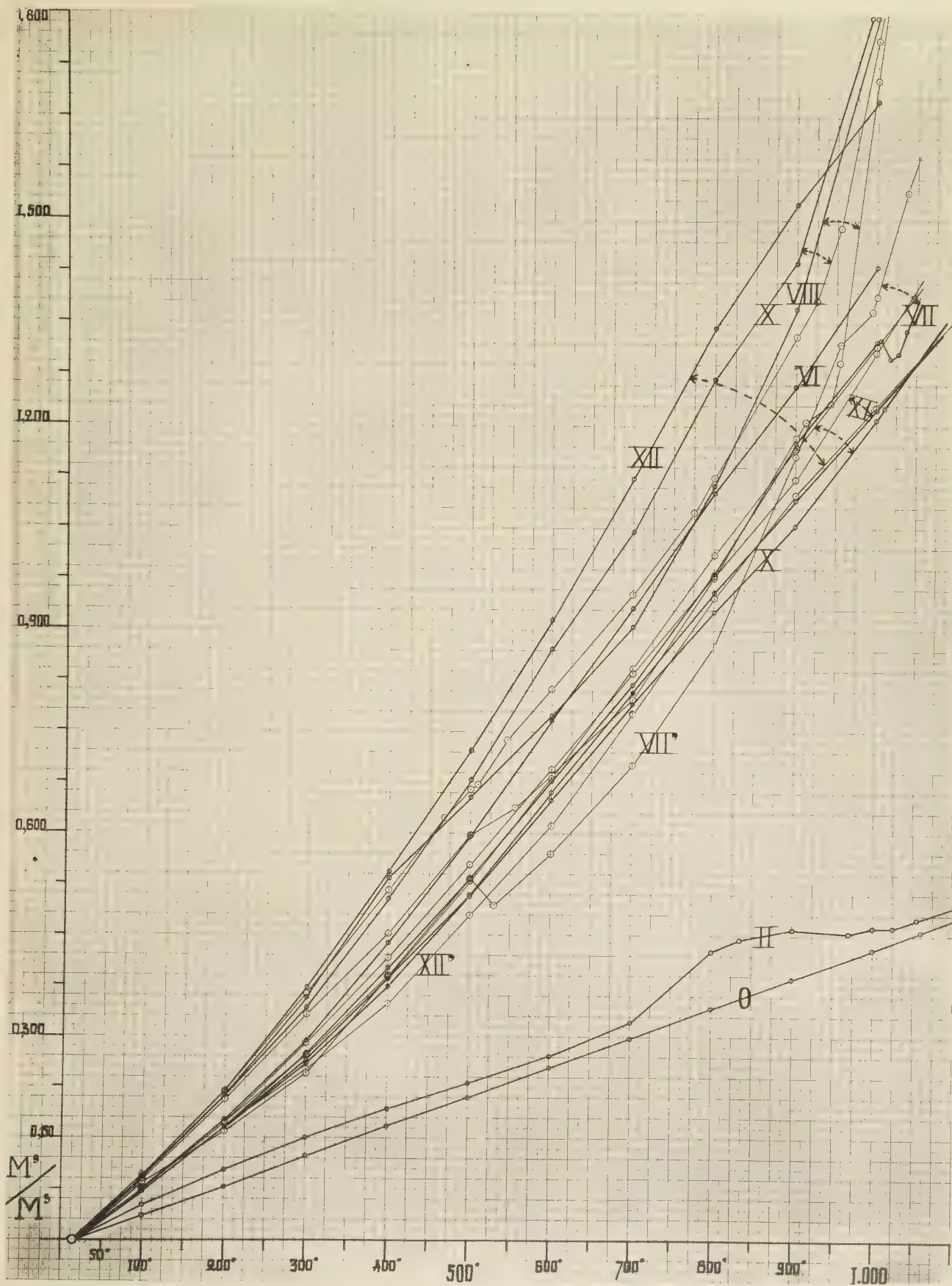
		Points singuliers	$\frac{da}{dt} \times 10^6$
927		147,8	—
945	—	150,9	17,22
960	—	152,6	11,33
970	—	156,0	34,00
		ramollissement et déformation permanente	
α 1	(900° — 15°)	0,000.016.24	
α 2	—	16.06	
α moyen	—	0,000.016.15	

Planche XXXVII, p. 128 *bis* (courbe IX).

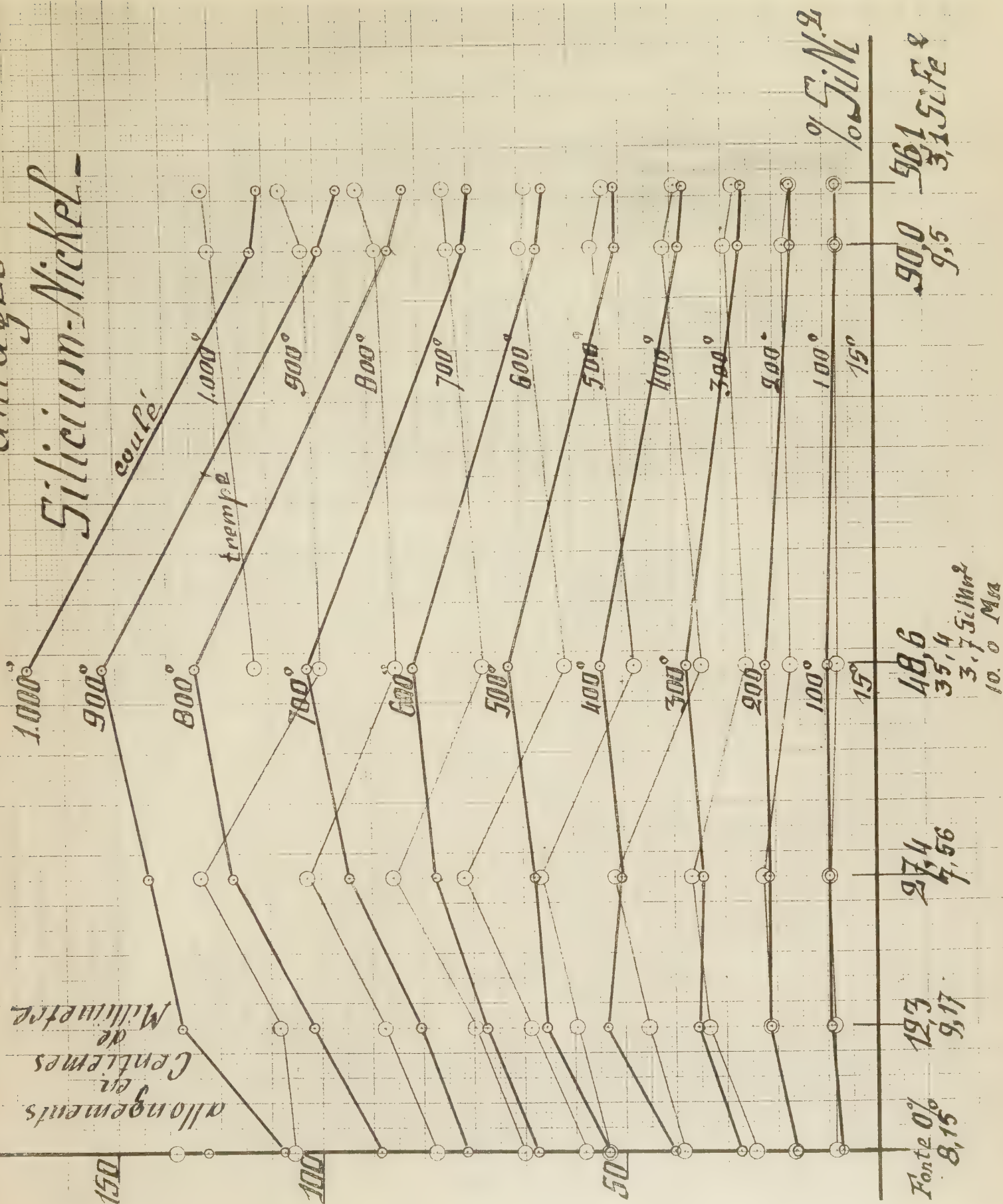
Le même alliage trempé à 900° dans de l'eau à 15° donne :

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
15°	»	—
100	9,5	11,17
200	22,1	12,58
300	36,2	14,06
400	51,6	15,34
500	66,5	14,82
600	81,3	14,70
700	95,4	13,98
800	112,5	16,93
900	133,1	20,37

		Points singuliers	$\frac{da}{dt} \times 10^6$
467°		62,3	—
507	—	67,3	12,50
545	—	73,7	16,84
710	—	96,7	13,93
925	—	138,2	»
955	—	148,9	35,66
		ramollissement et déformation permanente	



allages Silicium-Nickel-



α 1 1 (900° — 15°)	=	0,000.015.03
α 2 —		14.88
α moyen —		0,000.014.95

Planche XXXVII, p. 128 *bis* (courbe IX').

La trempe de cet alliage augmente donc légèrement le coefficient de dilatation jusqu'à 400°; à partir de 400°, elle diminue de plus en plus le coefficient de dilatation jusqu'à 900°.

En résumé, les silicium-nickel à 96,1 % de Si Ni² et à 3,1 % de Si Fe², d'une part et à 90 % de Si Ni² et à 9,5 % de Si Fe², d'autre part, possèdent des dilatations, entre 15° et 1000°, nettement inférieures ($\alpha = 0,000.012.20$ d'une part et $0,000.012.35$ d'autre part) à celle de la fonte à 8,15 % de Si Fe² ($\alpha = 0,000.013.34$); et cependant, l'addition de proportions croissantes de siliciure de nickel dans cette fonte (pour des quantités sensiblement constantes de siliciure de fer contenu dans ces alliages), *augmente* fortement, dans tout l'intervalle de température, la dilatation de ces fontes au silicium-nickel :

Fonte à 0 % de Si Ni ² .	. . .	$\alpha = 0,000.013.34$
— 12,3 — —		$\alpha = 15,41$
— 27,4 — —		$\alpha = 16,15$

La cause de cette augmentation de dilatation réside, en s'aidant de la métallographie pour cette étude, dans la réaction qui se produit entre le siliciure de nickel et le fer en excès. Ce fer déplace le nickel pour former du siliciure de fer en solution solide, suivi d'une précipitation du carbone et le nickel libéré transforme l'excès de fer en fer γ .

Or, ce siliciure de fer additif, dans la proportion où il a pris naissance dans ces alliages, possédant une dilatation supérieure à celle de la fonte, ainsi que le nickel ($\alpha = 0,000.018.20$), il est donc facile de comprendre que ces fontes au silicium-nickel aient une dilatation supérieure à celle de la fonte et à celle du siliciure de nickel, bien que le coefficient de dilatation de ce dernier soit beaucoup plus petit.

La trempe, pour les alliages à 90 % et 96 % de Si Ni², augmente la dilatation et principalement celle de l'alliage à 96 % de Si Ni², qui contient le moins de Si Fe², et cela surtout à partir de 650°.

Par contre, pour les fontes au silicium-nickel, la trempe diminue la dilatation très marquée dans presque tout l'intervalle de température, en effet :

Fonte à 12,3 % de Si Ni ²	. . .	$\alpha = 0,000.013.29$ au lieu de
		0,000.015.41
Fonte à 27,4 % de Si Ni ²	. . .	$\alpha = 0,000.014.95$ au lieu de
		0,000.016.15

Avec l'alliage complexe à 17,86 % de Si, 39 % de Ni, 28,3 % de Fer et 13,1 de Mn, il est, *à priori*, plus difficile de donner avec exactitude la cause de sa très grande dilatation.

Toutefois, on peut supposer, en se basant sur les résultats obtenus au cours de toute cette étude sur la dilatation, que cet alliage contient 35,4 % de Si Fe², que le pourcentage de l'excès de silicium est combiné au manganèse (16,48 % de Si Mn²), et que le restant du silicium est uni à une partie du nickel (37,5 % de Si Ni²), dans ce cas il y a 9 % de nickel libre : En effet, nous avons vu, d'une part, que le manganèse et le siliciure de manganèse possèdent une très grande dilatation ($\alpha = 0,000.018.27$), ainsi que le nickel ($\alpha = 0,000.018.20$) (1), et que, d'autre part, le siliciure de nickel possède un plus faible coefficient de dilatation ($\alpha = 0,000.012.20$).

La trempe de cet alliage complexe diminue sa dilatation d'une façon très importante : ce fait vient confirmer le rôle prépondérant joué par le siliciure de manganèse dans cet alliage, puisque la dilatation du siliciure de manganèse diminue après trempe ($\alpha = 0,000.016.75$ au lieu de 0,000.018.27) alors qu'au contraire la dilatation de siliciure de nickel est augmentée par la trempe ($\alpha = 0,000.013,37$ au lieu de 0,000.012.20), la dilatation du siliciure de fer restant la même, qu'il y ait trempe ou non. (Planche XXXVIII, p. 128 ^{ter}) (2).

Manganèse-silicium.

Le silico-manganèse étudié a été préparé comme il a été dit au chapitre III (siliciure de manganèse) à partir d'un minerai de manganèse ferrugineux, et avait la composition suivante :

Silicium	19,55
Manganèse	68,00
Fer	11,6
Carbone	0,65
	99,80 %

Cet alliage contient 85,5 % de Si Mn² et les 14,5 % restant sont constitués en majorité par une solution solide de fer et de silicium.

Températures	Allongements	$\frac{da}{L \text{ at}} \times 10^6$
—	—	—
15°	»	—
—	—	13,05
100	11,1	—
—	—	13,48
200	24,6	—
—	—	15,27
300	39,9	—
—	—	19,13

(1) H. Le Chatelier, Coefficient de dilatation du nickel, $\alpha = 0,000.018.20$ entre 1000° — 15° ; *Bull. de la Soc. d'Encouragement*, « Contribution à l'étude des alliages », p. 396, 1901 ; C. R., CVIII, p. 1096, 1889 ; Harisson, *Philosophic Magazine*, London, Edinburgh et Dublin (6), VII, p. 626, 1904 ; Fizeau, C. R., LXVIII, p. 1125, 1869 ; Tutton, *Proceedings of the royal Soc.*, London, LXV, 306, 1899.

(2) *Erratum*. — Dans cette planche, la répartition des éléments de cet alliage complexe doit être rétablie de la manière suivante : Si Fe² = 35,40 %, Si Ni² = 37,5 %, Si Mn² = 16,48 %, Ni = 9 %, en lieu et place de celle indiquée par erreur et non corrigée.

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
400	59,1	—
500	79,0	19,79
600	98,7	19,56
700	118,7	19,82
800	140,5	21,56
900	162,7	21,91
Points singuliers		$\frac{da}{dt} \times 10^6$
315°	42,2	—
392	57,6	20,00
710	120,7	—
742	126,3	17,50
α 1 (900° — 15°)	= 0,000.018.38	
α 2	—	18.17
α moyen	—	0,000.018.27

Planche XXXIX, p. 134 *bis* (courbe XIV).

Le même alliage trempé à 600° dans de l'eau à 15° (toute trempe à plus haute température fait éclater les éprouvettes), donne :

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
15°	»	—
100	11,3	13,29
200	26,9	15,58
300	41,9	14,96
400	58,4	16,43
500	74,5	16,10
600	91,4	16,77
700	108,5	16,94
800	127,4	18,69
900	149,0	21,33

		Points singuliers	$\frac{da}{dt} \times 10^6$
		—	—
917°		152,6	
—	—	—	28,25
980		170,4	ramollissement et déformation permanente
—	—	—	
1.000		180,7	51,50
—	—	—	67,14
1.007		185,4	
α 1 (900° — 15°)		= 0,000.016.83	
α 2		16.67	
α moyen		0,000 016.75	

Planche XXXIX, p. 134 *bis* (courbe XIV, trait fin).

La trempe augmente donc légèrement le coefficient de dilatation jusqu'à 200°; de 200° à 800° elle le diminue très sensiblement; à partir de 800°, elle tend à rapprocher sa valeur de celle de l'éprouvette non trempée.

Fonte au silicium-manganèse.

Cette fonte fut préparée ainsi qu'il a été décrit au chapitre III au sujet d'une fonte au siliciure de nickel; sa composition était la suivante :

Silicium	1,91
Manganèse	9,33
Carbone	3,63
Phosphore, soufre	n. d.
	<u>14,87 %</u>

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
—	—	—
15°	»	
—	—	16,0
100	13,6	—
—	—	11,89
200	25,5	—
—	—	13,57
300	39,1	—
—	—	17,64
400	56,8	—
—	—	19,60
500	76,5	—
—	—	19,66
600	96,3	—
—	—	14,96
700	111,4	—
—	—	19,49
800	131,1	—
—	—	20,25
900	151,6	—
—	—	11,73
1.000	163,5	

		Points singuliers	$\frac{da}{dt} \times 10^6$
		—	—
580°		93,7	
—	—	—	13,00
640		101,5	
—	—	—	15,25
680		107,6	
950		161,5	
—	—	—	- 12,00
960		160,3	
—	—	—	12,50
980		162,8	
—	—	—	5,83
992		163,5	
—	—	—	0,00
1.000		163,5	
—	—	—	- 4,80
1.025		162,3	
—	—	—	- 31,42
1.032		160,1	
—	—	—	- 24,00
1.042		157,7	
α 1 (1.000° — 15°)		= 0,000.016.59	
α 2		16.47	
α moyen		0,000.016.53	

Planche XXXIX, p. 134 *bis* (courbe XIII).

Le même alliage trempé à 1000° dans de l'eau à 15° donne :

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
—	—	—
15°	»	
—	—	12,70
100	10,8	
—	—	14,28
200	25,1	
—	—	15,26
300	40,4	
—	—	18,42
400	58,9	
—	—	20,38
500	79,4	
—	—	17,16
600	96,7	
—	—	15,35
700	112,2	
—	—	18,59
800	131,0	
—	—	16,78
900	148,0	
—	—	15,66
1.000	163,9	

Points singuliers		$\frac{da}{dt} \times 10^6$
577°	94,0	—
—	—	11,87
625	99,7	—
—	—	15,55
670	106,7	—
—	—	18,62
830	136,5	—
—	—	20,20
865	142,6	—
—	—	15,50
925	151,9	—
—	—	9,33
940	153,3	—
—	—	1,00
950	153,4	—
—	—	24,20
985	161,9	—
—	—	13,20
1.010	165,2	—
—	—	-18,57
1.017	163,9	—
—	—	-38,00
1.027	160,1	—
—	—	2,00
1.042	160,4	—
—	—	2,50
1.062	160,9	—
α 1 (1.000° — 15°) = 0,000.016.63		
α 2 — 16.45		
α moyen — 0,000.016.54		

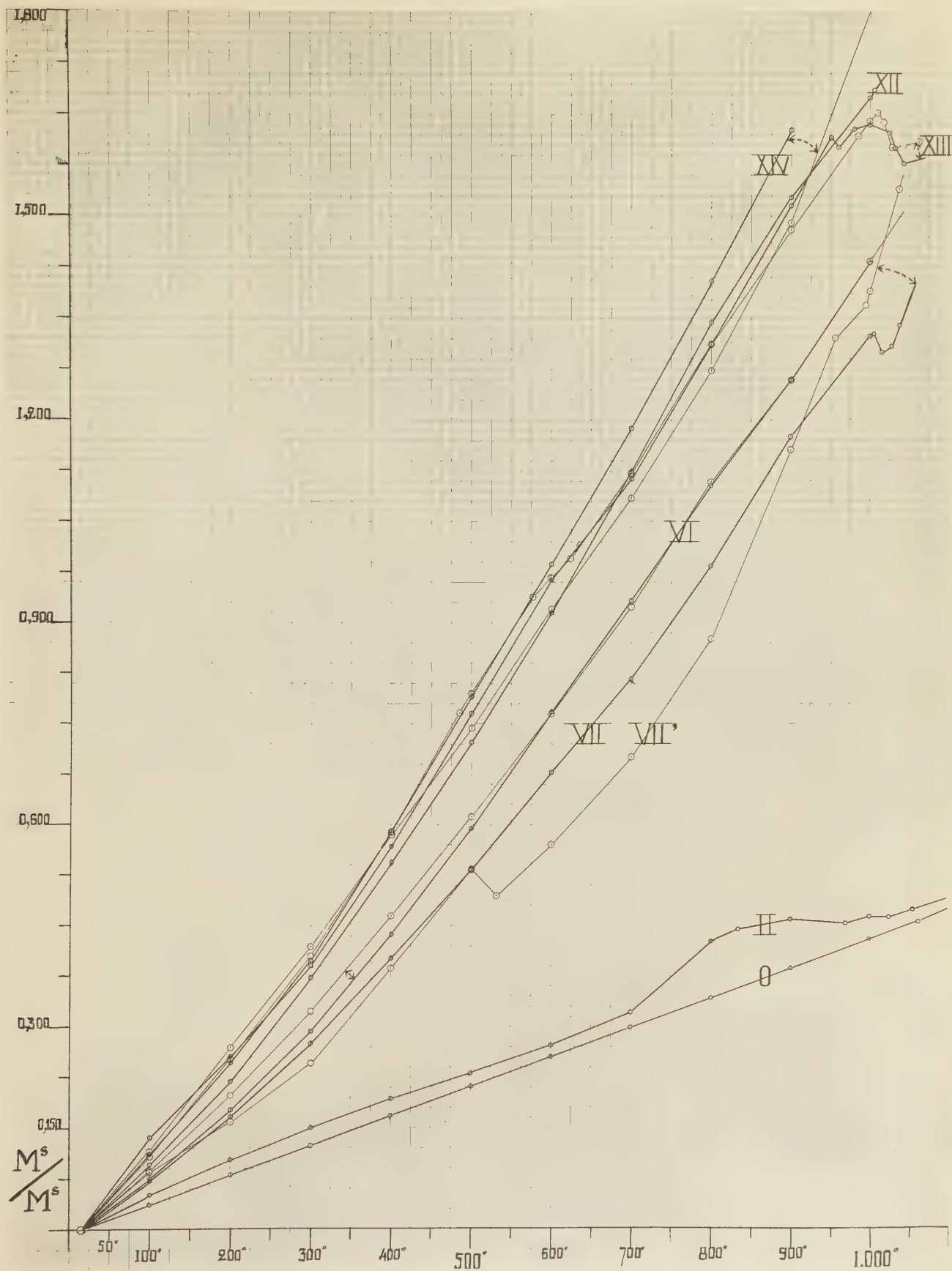
Planche XXXIX, p. 134 *bis* (courbe XIII, trait fin).

La trempe augmente donc insensiblement le coefficient de dilatation jusqu'à 500°; au delà de 500°, ce coefficient diminue jusqu'à 900°, puis recroît jusqu'à 1000°.

En résumé, le manganèse introduit dans une fonte, pour une teneur sensiblement la même en silicium, augmente considérablement la dilatation, α passe de 0,000.013.34 à 0,000.016.53 pour un enrichissement en manganèse de 9,11 %.

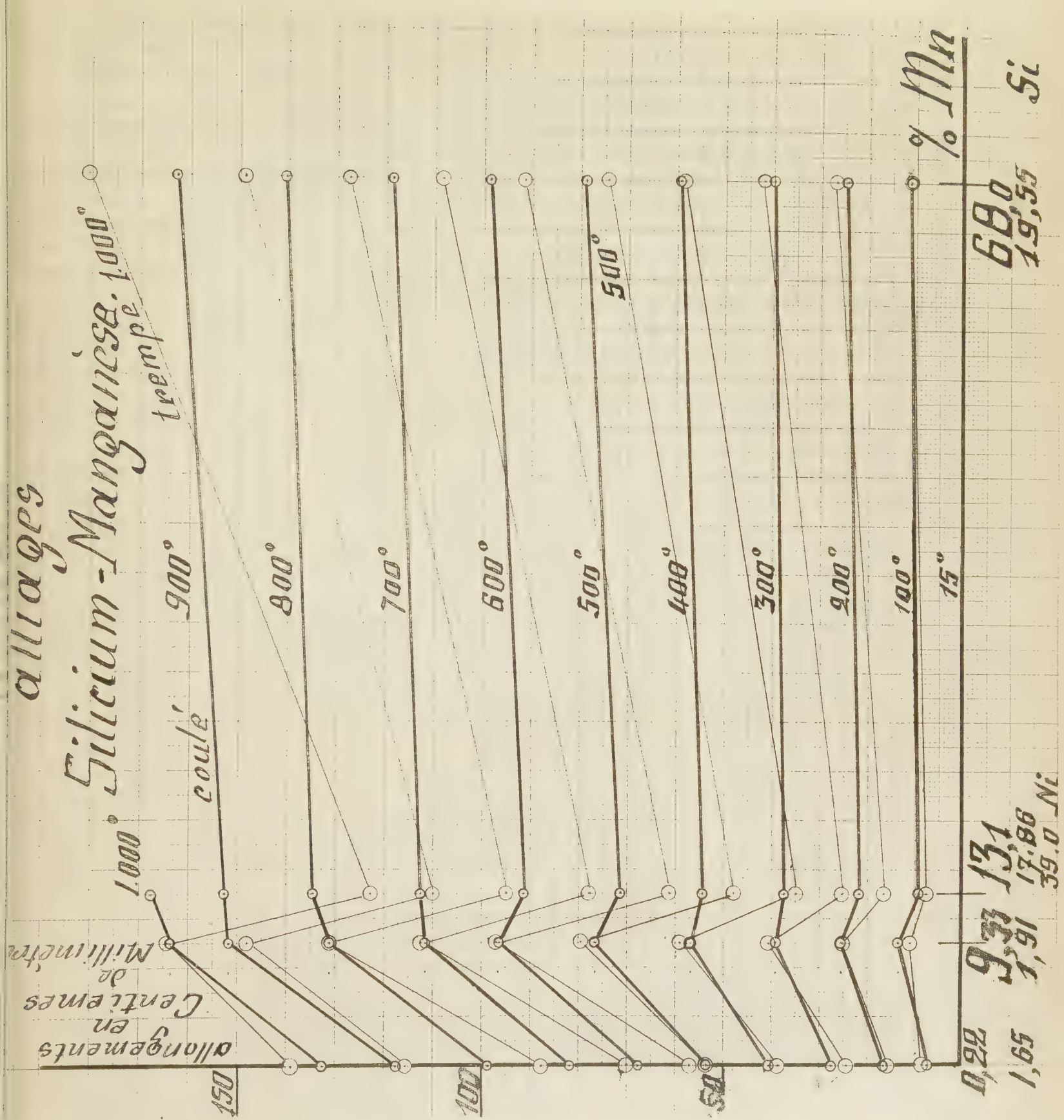
La trempe de cette même fonte manganèse est sans action sur la dilatation ($\alpha = 0,000.016.54$ au lieu de 0,000.016.53).

L'alliage à 85,5 % de SiMn² possède une dilatation considérable $\alpha = 0,000.018.27$, légèrement supérieure à celle du nickel ($\alpha = 0,000.018.20$). La trempe de cet alliage augmente la dilatation jusqu'à 400° environ et d'une manière à peine appréciable, mais à partir de cette température jusqu'à 1000° la trempe diminue considérablement la dilatation ($\alpha = 0,000.016.75$ au lieu de 0,000.018.27). (Planche XL, p. 134 *ter*).



allages

Silicium-Manganèse. 1000°
trempé



Silicium-chrome-carbone.

Le premier alliage étudié fut un silico-ferro-chrome industriel dont la composition était la suivante :

Silicium.	17
Chrome.	48
Fer	30
Carbone.	5
	100 %

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
—	—	—
15°	»	—
100	8,7	10,23
200	17,6	8,89
300	27,2	9,58
400	38,4	11,17
500	50,3	11,85
600	62,8	12,43
700	75,8	12,91
800	89,4	13,49
900	102,7	13,18
1.000	116,3	13,46
1.050	122,6	12,45
$\alpha 1 (1.000^\circ - 15^\circ)$		$= 0,000.011.80$
$\alpha 2$	—	11.71
α moyen	—	0,000.011.75

Planche XLI, p. 142 *bis* (courbe XIX).

Le second alliage étudié était composé de :

Silicium.	2,20
Chrome	47,60
Fer	47,10
Carbone.	2,84
	99.74 %

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
15°	»	—
100	6,8	8,00
200	15,3	8,49
300	23,7	8,38
400	33,8	10,07
500	45,2	11,36
600	57,2	11,94
700	70,1	12,82
800	83,5	13,30
900	95,4	11,80
1.000	107,1	11,58
1.025	110,0	11,27

Points singuliers		$\frac{da}{dt} \times 10^6$
840°	88,7	—
907	96,1	11,04
$\alpha 1$ (1.000° — 15°)	= 0,000.010.87	
$\alpha 2$	—	10.37
α moyen	—	0,000.010.62

Planche XLI, p. 142 *bis* (courbe XVIII).

Le même alliage trempé à 1000° dans de l'eau à 15° donne :

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
15°	»	—
100	7,8	9,17
200	16,5	8,68
300	25,7	9,18
400	35,6	9,87
500	47,6	11,95
600	58,6	10,94

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
—	—	—
700	72,1	13,42
800	85,1	12,90
900	95,5	10,31
1.000	107,4	11,78

	Points singuliers	$\frac{da}{dt} \times 10^6$
620°	60,7	—
665	66,5	12,89
705	72,8	15,75
747	78,5	13,57
845	90,2	—
920	97,4	9,60
1.000	107,4	—
1.010	109,0	16,00

α 1 (1.000° — 15°)	= 0,000.010.90
α 2	10.82
α moyen	<u>0,000.010.86</u>

Planche XLI, p. 142 *bis* (courbe XVIII, trait fin).

La trempe n'apporte donc pas de modification sensible dans le coefficient de dilatation de cet alliage.

Le troisième alliage étudié avait la composition suivante :

Silicium	0,95
Chrome	45,9
Fer	46,5
Carbone	6,67
	<u>100,02 %</u>

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
—	—	—
15°	»	—
100	6,4	7,52
200	14,2	7,79

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
—	—	—
300	21,9	7,63
400	32,3	10,37
500	42,4	10,06
600	53,0	10,55
700	64,9	11,83
800	76,9	11,92
900	88,2	11,21
1.000	100,2	11,89
1.010	101,4	11,88

$$\begin{aligned} \alpha 1 (1.000^\circ - 15^\circ) &= 0,000.010.17 \\ \alpha 2 &= 10.08 \\ \alpha \text{ moyen} &= 0,000.010.12 \end{aligned}$$

Planche XLI, p. 142 *bis* (courbe XVII).

Le même alliage trempé à 1000° dans de l'eau à 15° donne :

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
15°	»	—
100	7,9	9,29
200	15,8	7,88
300	24,4	8,58
400	34,3	9,87
500	43,8	9,46
600	53,6	9,75
700	64,4	10,74
800	74,9	10,42
900	83,9	8,93
1.000	92,8	8,82
1.025	94,8	7,92

$$\begin{aligned} \alpha 1 (1.000^\circ - 15^\circ) &= 0,000.009.42 \\ \alpha 2 &= 9.37 \\ \alpha \text{ moyen} &= 0,000.009.39 \end{aligned}$$

Planche XLI, p. 142 *bis* (courbe XVII, trait fin).

La trempe diminue donc légèrement le coefficient de dilatation de cet alliage.

Le quatrième alliage étudié était composé de :

Silicium	0,93
Chrome	53,3
Fer.	39,1
Carbone	6,21
	99,54

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
15°	»	—
100	6,4	7,52
200	12,9	6,49
300	20,2	7,29
400	28,4	8,18
500	37,8	9,37
600	48,3	10,46
700	59,3	10,94
800	70,8	11,43
900	81,0	10,12
1.000	92,1	11,10
1.010	93,3	11,89
α 1 (1.000° — 15°)		= 0,000.009.35
α 2	—	9.29
α moyen	—	0,000.009.32

Planche XLI, p. 142 *bis* (courbe XX).

Le même alliage trempé à 1000° dans de l'eau à 15° donne :

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
15°	»	—
100	6,1	7,17
200	12,4	6,28
300	19,3	6,88
400	27,7	8,38
500	37,1	9,37

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
—	—	—
600	46,1	8,96
700	54,3	8,16
800	64,6	10,24
900	73,3	8,63
1.000	83,2	9,82
1.020	86,0	13,88
$\alpha 1 (1.000^\circ - 15^\circ)$		0,000.008.44
$\alpha 2$	—	8.38
α moyen	—	0,000.008.41

Planche XLI, p. 142 *bis* (courbe XX, trait fin).

La trempe diminue donc le coefficient de dilatation.

Les mesures de dilatation qui suivent ont été effectuées sur des aciers chromés et siliciés préparés, à partir d'un acier mi-doux, comme il a été décrit au chapitre III (siliciure de chrome); le premier acier étudié était composé de :

Silicium	0,56
Chrome	3,12
Fer	92,4
Carbone	2,66
	98,74 %

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
15°	»	—
100	8,7	10,23
200	19,6	10,89
300	33,2	13,57
400	47,9	14,65
500	64,0	16,02
600	80,1	15,99
700	95,6	15,37
800	105,8	10,10
900	129,3	23,25
1.000	157,6	27,94

Points singuliers				$\frac{da}{dt} \times 10^6$
—				—
735°	—	101,0	—	15,65
775	—	105,8	—	12,00
805	—	105,9	—	0,33
925	—	135,4	—	24,58
1.010	—	160,5	—	29,59
α 1 (900° — 15°) = 0 000.014.61 α 2 — — 14.45 α moyen — — 0,000.014.53				α 1 (800° — 15°) = 0,000.013.47 α 2 — — 13.35 α moyen — — 0,000.013.41

Planche XLI, p. 142 *bis* (courbe XV).

Le même acier trempé à 1000° dans de l'eau à 15° donne :

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
—	—	—
15°	»	—
100	8,1	9,52
200	16,9	8,78
300	30,6	13,67
400	51,7	21,03
500	56,3	4,57
600	68,2	11,83
700	84,7	16,38
800	93,2	8,42
900	112,3	18,92
1.000	141,6	28,97
Points singuliers		$\frac{da}{dt} \times 10^6$
—		—
307°	31,6	15,00
365	45,7	24,31
400	51,7	17,14
425	54,8	12,40
480	54,6	- 0,36
—	—	8,50

Points singuliers				$\frac{da}{dt} \times 10^6$
500		56,3		
675		78,5		
—	—	—	—	24,88
720		89,7		
—	—	—	—	5,52
785		93,4		
—	—	—	—	- 1,53
800		93,2		
—	—	—	—	- 1,33
815		93,0		
—	—	—	—	11,33
830		94,7		
—	—	—	—	25,05
917		116,5		
α 1 (900° — 15°) =	0,000.012.68		α 1 (800° — 15°) =	0,000.011 87
α 2 —	12.56		α 2 —	11.70
α moyen —	0,000.012.61		α moyen —	0,000.011.78

Planche XLI, p. 142 *bis* (courbe XV, trait fin).

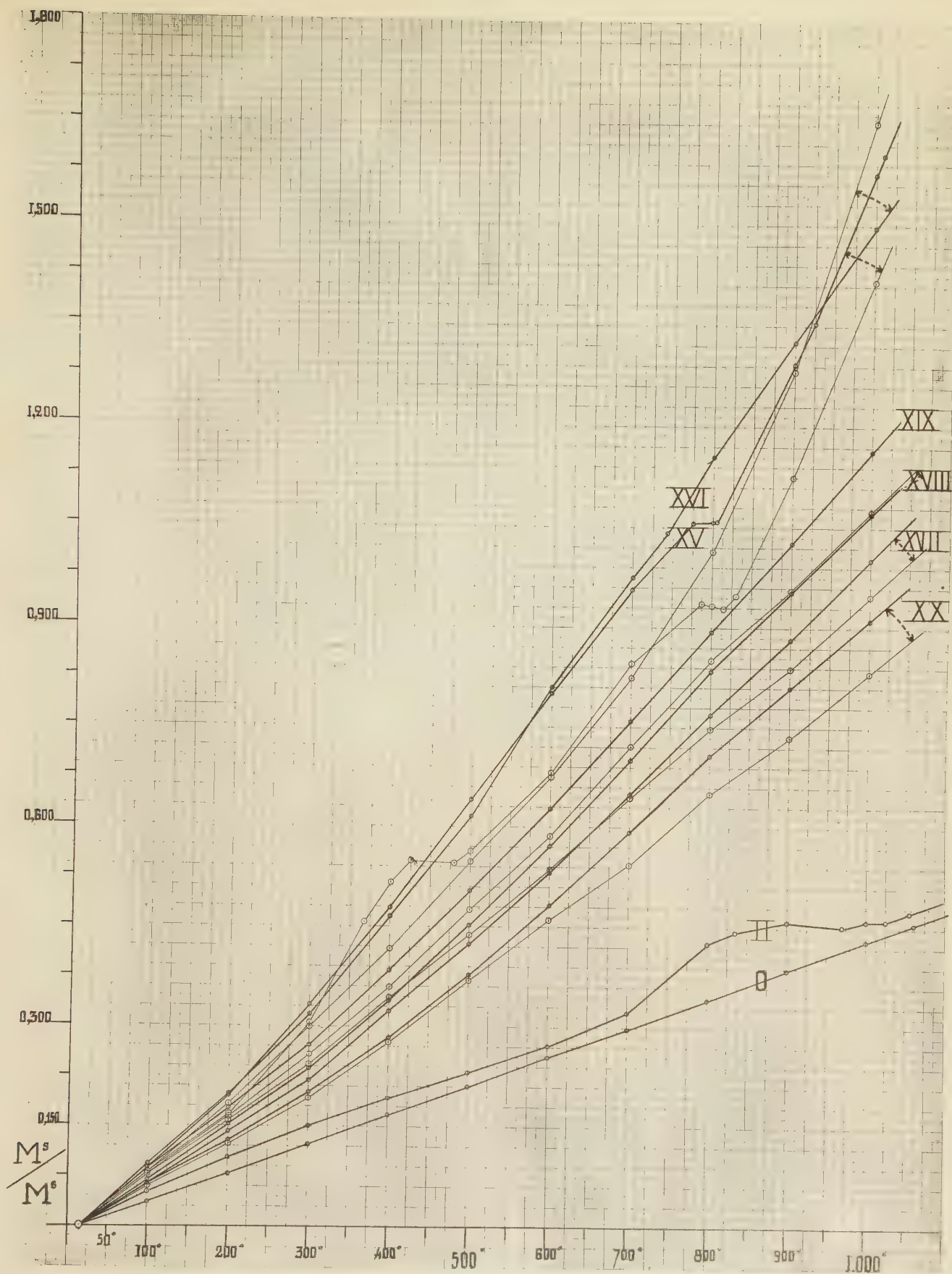
La trempe diminue donc dans une forte proportion le coefficient de dilatation de cet acier chromé, jusqu'à 900°. — Pour ramener le coefficient de dilatation à être le même que celui de cet acier coulé, il faut que la température de recuit soit supérieure à 900° et atteigne 1000°; dans ce cas en effet, $\alpha = 0,000.014.28$.

Le second acier avait pour composition :

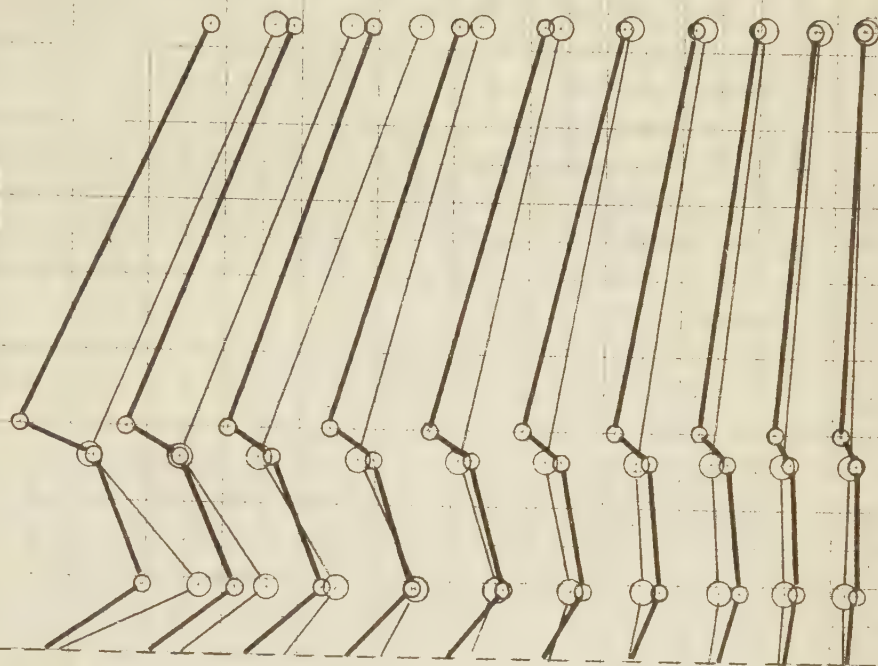
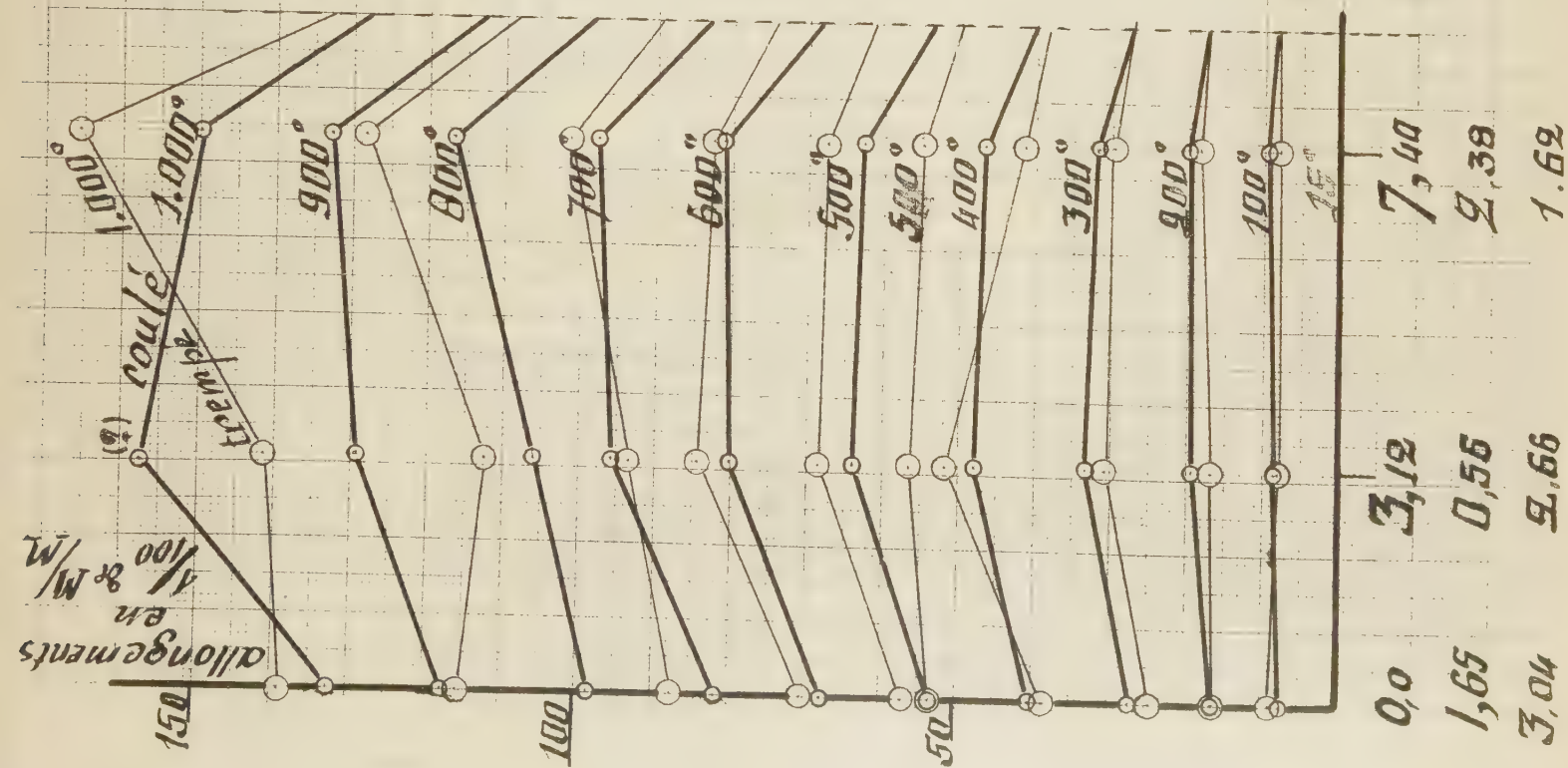
Silicium	2,38
Chrome.	7,40
Fer	89,5
Carbone	1,62
	100,90 %

Sa dilatation fut la suivante :

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
15°	»	
—	—	10,94
100	9,3	
—	—	10,49
200	19,8	
—	—	12,07
300	31,9	
—	—	14,55
400	46,5	
—	—	16,02
500	62,6	
—	—	18,18
600	80,9	
—	—	16,26
700	107,3	
—	—	17,92
800	115,4	
—	—	17,00
900	132,6	



alliajes Silicium-Chrome Carbone



Points singuliers				$\frac{da}{dt} \times 10^6$
507°	63,7			
600	80,9			18,49
742	104,1			16,33
805	116,3			19,36
α 1 (900° — 15°)	0,000.014.98			
α 2	14.82			
α moyen	0,000.014.90			
α 1 (800° — 15°)	0,000.014.70			
α 2	14.55			
α moyen	0,000.014.62			

Planche XLI, p. 142 *bis* (courbe XVI).

Le même acier trempé à 1000° dans de l'eau à 15° donne :

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
15°	»	
100	8,00	9,41
200	18,3	10,29
300	29,9	10,63
400	41,6	12,56
500	54,9	13,24
600	67,6	12,63
700	82,6	14,90
800	101,4	18,64
900	128,2	26,53
1.000	165,2	36,53
α 1 (900° — 15°)	0,000.014.48	α 1 (800° — 15°) = 0,000.012.91
α 2	14.32	α 2 — 12 7
α moyen	0,000.014.40	α moyen — 0,000.012 85

Planche XLI, p. 142 *bis* (courbe XVI, trait fin).

L'influence de la trempe se manifeste sur cet acier au chrome-silicium par une diminution importante de son coefficient de dilatation, jusqu'à 900° ; au-delà, le recuit étant effectué, la dilatation redevient la même que celle de l'acier brut de coulée.

En résumé, étant donné la complexité des alliages à base de chrome fer-silicium-carbone, laquelle résulte des proportions non régulièrement croissantes de ces éléments, sauf pour le chrome, il est difficile de tirer une conclusion précise des mesures de dilatation effectuées sur ces alliages.

Jusqu'à 7,4 % de chrome, le carbure de chrome que contient l'alliage

paraît sans action, le silicium seul a une influence; à partir de 45,9 % jusqu'à 53,3 % de chrome, la dilatation est, en général, très faible, par suite de la présence du carbure de chrome qui constitue la partie principale de l'alliage, de 50 à 60 %.

Dans ces alliages, on retrouve l'influence du silicium, qui se traduit par une augmentation variable de dilatation, selon les quantités qui en sont combinées au fer de l'alliage (qui n'est pas à l'état de carbure double de fer et de chrome): en effet, le maximum de dilatation est présenté par l'alliage à 17 % de silicium.

On peut cependant déduire de ces mesures que les carbures de chrome possèdent un faible coefficient de dilatation entre 15° et 1000° et, par suite, que le chrome est lui-même un métal à faible dilatation. Je n'ai pu vérifier ce fait directement, n'ayant pas réussi à préparer d'éprouvette de chrome pur, ni par aluminothermie ni par fusion au chalumeau oxyhydrique.

La trempe a, sur les phénomènes de dilatation de chaque alliage, des influences variables avec les températures, et qui se trouvent résumées dans le graphique précédent. (Planche XLII, p. 142 *ter*).

Cupro-silicium à 3 % de silicium.

Le premier alliage du silicium et du cuivre étudié était composé de :

Silicium.	3,30
Cuivre	93,5
Fer	2,6
	99,40 %

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
—	—	—
15°	»	—
—	—	15,41
100	13,1	—
—	—	12,19
200	25,3	—
—	—	14,07
300	39,4	—
—	—	14,65
400	54,1	—
—	—	17,71
500	71,9	—
—	—	20,46
600	92,5	—
—	—	20,72
700	113,4	—
—	—	21,86
800	135,5	—
—	—	23,19
900	159,0	—

	Points singuliers.	$\frac{da}{dt} \times 10^6$
907	160,6	
950	169,3	20,23
980	174,2	16,33
1.010	192,1	59,66
	ramollissement et déformation permanente	
α 1 (900° — 15°)	= 0,000.017.96	
α 2	17.81	
α moyen	0,000.017.88	

Planche XLIII, p. 148 *bis* (courbe XXI).

Cupro-silicium à 6 % de silicium.

La composition du second alliage étudié était la suivante :

Silicium	6,17
Cuivre	89,6
Fer	3,7
	99,47 %

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
15°	»	
100	9,00	10,58
200	21,9	12,88
300	36,5	14,56
400	55,4	18,83
500	76,7	21,18
600	98,7	21,83
700	120,8	21,88
800	141,2	20,15
900	159,0	17,55
	Points singuliers	$\frac{da}{dt} \times 10^6$
710°	122,9	
795	140,3	20,45
870	155,0	19,60
895	158,5	14,00
950	164,1	10,18

α 1	(900° — 15°)	= 0,000.017.96
α 2	—	17.71
α moyen	—	0,000.017.83

Planche XLIII, p. 148 *bis* (courbe XXII).

A partir de 780° environ, il se produit une liquation de l'eutectique qui apparaît en petites gouttelettes qui viennent perler à la surface de l'éprouvette.

La trempe de cet alliage effectuée à partir de la température de liquation commençante, dans l'eau à 15°, modifie les dilatations de la manière suivante :

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
15°	»	—
100	10,3	12,1
200	25,4	15,08
300	42,6	17,15
400	61,2	18,52
500	82,1	20,77
600	102,2	19,93
700	122,7	20,29
800	145,0	22,03
900	164,8	19,51
940	172,9	20,25
1.000	» ramollissement et déformation permanente	—

α 1	(900° — 15°)	= 0,000.018.62
α 2	—	18,37
α moyen	—	0,000.018.49

Planche XLIII, p. 148 *bis* (courbe XXII, trait fin).

La trempe augmente donc un peu le coefficient de dilatation de cet alliage.

La fusion de l'eutectique à 800° environ semble avoir amené une légère diminution dans la valeur du coefficient de dilatation entre 800° et 900°.

Cupro-silicium industriel à 10 % de silicium.

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
15°	»	—
100	12,7	14,94
200	27,0	14,28
300	42,5	15,46
400	59,3	16,73
500	78,8	19,38
600	94,5	15,57
700	110,5	15,85
800	143,8	32,94
Points singuliers		$\frac{da}{dt} \times 10^6$
530	84,5	—
595	95,3	16,61
615	94,8	-2,50
710	112,3	18,42
795	140,3	32,94
825	161,0	68,04
α 1 (700° — 15°)	= 0,000.016.13	
α 2	—	16.03
α moyen	—	0,000.016.08

Planche XLIII, p. 148 *bis* (courbe XXIII).

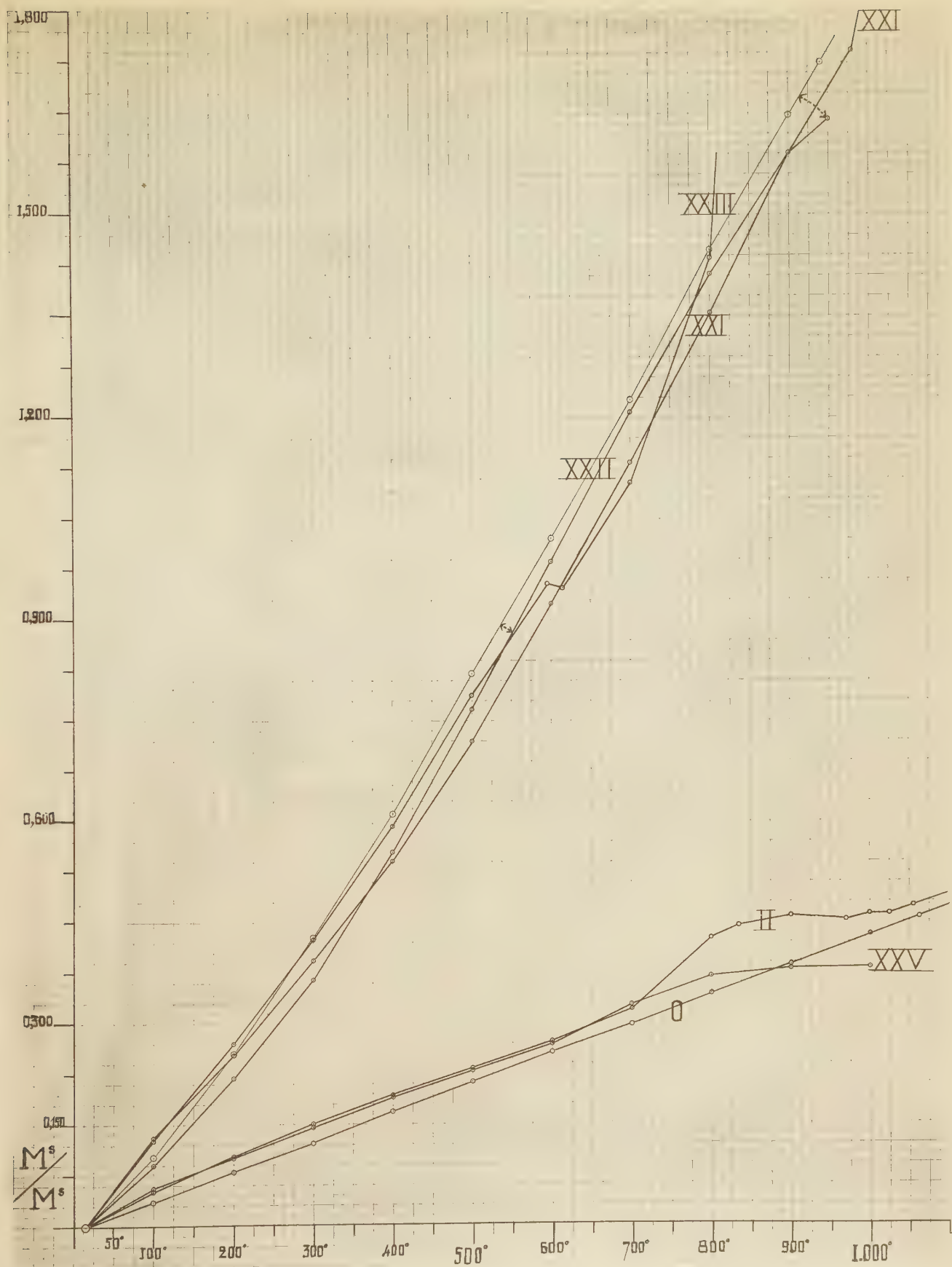
La température de commencement de solidification d'un cupro-silicium à 10,5 % est voisine de 830° ; aussi, dans le tableau précédent, les valeurs supérieures à 800° sont-elles à rejeter, l'éprouvette ayant d'ailleurs subi une déformation permanente très forte. Quant aux valeurs comprises entre 700° et 800° il existe un certain doute sur leur exactitude, la période de déformation permanente commençante n'ayant pu être relevée. D'après l'examen des coefficients moyens de 100° en 100° il semble d'ailleurs légitime de limiter à 700° la période des mesures exactes.

Cupro-silicium à 55 % de silicium.

Températures	Allongements	$\frac{da}{L dt} \times 10^6$
15°	»	—
100	5,6	6,58
200	10,1	4,49
300	14,5	4,39
400	18,9	4,39
500	23,0	4,09
600	26,8	3,79
700	32,7	5,88
800	36,9	4,18
900	38,0	1,09
1.000	38,1	0,09
Points singuliers		$\frac{da}{dt} \times 10^6$
615	27,3	—
722	34,0	6,26
782	36,6	1,69
835	37,5	»
907	38,1	0,83
930	37,5	- 2,60
955	38,0	2,00
985	38,1	0,33
α 1 (1.000° — 15°)		0.000.003.86
α 2	—	3.89
α moyen	—	0,000.003.87

Planche XLIII, p. 148 bis (courbe XXIV).

Par suite de sa haute teneur en silicium, ce cupro-silicium, par sa dilatation, donne lieu à une courbe qui présente sensiblement la même allure que celle du silicium fondu. Toutefois les températures auxquelles se produisent les points singuliers sont légèrement en avance sur les températures correspondantes du silicium.



0 1000

1000

900°

800°

700°

600°

500°

400°

300°

200°

100°

0 13 16 10

allongements

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

allages

Silicium-Cuirre-

55° 5'

10°

En résumé, la dilatation des alliages du cuivre et du silicium diminue au fur et à mesure de l'enrichissement en silicium : le maximum de dilatation est donné par le cuivre sans silicium ($\alpha = 0,000.020.00$) (1) et le minimum de dilatation par le cupro-silicium à 55 % de Si ($\alpha = 0,000.003.87$).

Pour les alliages à 3, 6, 10 % de silicium, la dilatation maxima appartient à l'alliage à 3 % jusqu'à 100°, puis à l'alliage 10 % entre 200° et 525° ; elle passe ensuite à l'alliage à 6 % pour les températures comprises entre 525° et 750° environ ; au delà de 750° elle revient à l'alliage à 10 % de Si.

La dilatation minima se rencontre dans l'alliage à 6 % entre 15° et 350°, elle passe ensuite à l'alliage à 3 % entre 350° et 650°, puis à l'alliage à 10 % entre 650° et 700° ; enfin elle se retrouve dans l'alliage à 3 % entre 750° et 1000°.

L'action de la trempe a été étudiée sur le seul alliage à 6 % de silicium : la trempe augmente sensiblement le coefficient de dilatation dans tout l'intervalle de température entre 15° et 950°.

L'alliage à 10 % de silicium, qui est composé d'eutectique en majeure partie, présente à 600° un point singulier qui correspond à un même point singulier observé, sensiblement aux mêmes températures, quoique avec moins d'intensité, dans le silicium pur et dans le cuprosilicium à 55 % de Si ; en effet, de 600° à 615°, le coefficient de dilatation d'alliage à 10 % diminue brusquement, puis il recroît jusqu'à 700° avec la même valeur qu'avant le point singulier ; de 700° à 800° se manifeste un accroissement subit de dilatation qui correspond à l'accroissement subit de dilatation déjà constaté dans le silicium pur ; un peu au delà de 800° commence le ramollissement de l'eutectique dont le point de fusion est voisin de 825°-830°.

Par une anomalie assez curieuse, le silicium-cuivre à 55 % de Si ne présente pas, comme le silicium à partir de 700°, d'accroissement subit ; son coefficient de dilatation diminue de plus en plus rapidement à partir de 800° ; à 875°, il devient égal à celui de la règle-support en porcelaine, et ensuite, il lui devient inférieur jusqu'à 1000°. (Planche XLIV, p. 148 *ter*).

(1) Fizeau, « Sur le coefficient de dilatation du cuivre », *C. R.*, LXVIII, p. 1125, 1869 ; H. Le Chatelier, *Bull. de la Soc. d'Encouragement*, « Contribution à l'étude des alliages », p. 396, 1901.

CHAPITRE V

Conclusions.

La puissance calorifique du four de laboratoire utilisé pour l'étude de l'action du carbure de silicium sur les oxydes métalliques a été déterminée par la fusion du quartz pur. A 1650° , le quartz émet des vapeurs de silice et ne subit pas de déformation permanente, la température de ramollissement commençant est comprise entre 1702° et 1706° ; enfin à 1754° , le quartz a subi totalement la fusion pâteuse : la fusion liquide n'a pas pu être réalisée par un chauffage de 10 minutes à 1754° .

De l'action du carbure de silicium sur les oxydes métalliques, il résulte qu'il est possible de récupérer jusqu'à 99 % de silicium, en le faisant entrer en combinaison avec le métal de l'oxyde suivant la réaction nouvelle :



Cette réaction, fort simple, correspond par la double décomposition qu'elle représente au dégagement maximum d'énergie et s'effectue à des températures comprises entre 800° et 1370° , c'est-à-dire à des températures inférieures, pour quelques cas, aux températures de fusion des siliciures métalliques produits dans cette réaction.

Il n'est pas indispensable d'effectuer cette réaction avec un protoxyde du type MO : elle peut être produite avec des oxydes naturels, comme la pyrolusite, l'acérodèse pour le silicium-manganèse, comme la chromite pour le chrome-silicium ; oxydes naturels qui correspondent presque tous à des sesquioxides du type $\text{M}^2 \text{O}_3$ ou à des bioxydes du type MO' .

Dans ce cas, il faut simplement ajouter, au mélange « super-oxyde métallique carbure de silicium », la quantité voulue d'une matière carbonée, pour ramener, — par une réduction préliminaire, — ce « super oxyde » au type de protoxyde MO qui, lui, réagit alors sur le carbure de silicium à une température plus élevée en donnant l'alliage métal-silicium cherché. Ces deux opérations : réduction préliminaire et réaction s'effectuent ainsi en une seule et même chauffe.

Par réaction du carbure de silicium sur un oxyde métallique, il est également possible de produire un siliciure métallique du type $\text{Si M}'$ au lieu de Si M . Il faut alors doubler la molécule de protoxyde et ajouter une quantité de carbone telle qu'une des deux molécules de protoxyde produise un atome de métal libre, qui vienne saturer le siliciure du type Si M engendré par l'action de la

molécule de carbure de silicium sur l'autre molécule de protoxyde. Comme oxydes, on peut employer des super-oxydes, mais il faut, comme dans le cas précédent, ajouter la quantité de carbone voulue pour les ramener au type de protoxyde.

La réaction qui doit donner le siliciure métallique du type Si M^2 , s'opère avec moins de facilité que celle faite en vue de reproduire le siliciure du type Si M et, en général, avec un rendement moins bon en silicium récupéré.

Les oxydes métalliques comme ceux de plomb, d'étain, dont le métal n'est pas capable de former de combinaison avec le silicium, ne dissolvent pas, par réaction avec le carbure de silicium, le silicium libéré de son carbone; ce silicium est oxydé en même temps que le carbone.

Les oxydes métalliques qui réagissent le plus facilement sur le carbure de silicium, en donnant un siliciure métallique, sont les oxydes de cuivre, de cobalt, de nickel, de fer, de manganèse et de chrome.

Toutefois, avec l'oxyde de cuivre, la limite de siliciuration maxima ne peut dépasser 12 % de silicium, et, la réaction entre le carbure de silicium et l'oxyde de chrome est plus difficile qu'avec les autres oxydes. Avec l'oxyde de chrome, il y a toujours formation concomitante d'une certaine quantité de carbure de chrome; contrairement à ce qui se produit dans les fontes siliciées, le silicium contenu dans un alliage silicium-chrome carbone paraît sans influence sur la proportion de carbone combinée au chrome.

Si l'oxyde de chrome est très ferrugineux, la réaction devient différente, car la presque totalité du silicium se fixe sur le fer, tandis que le carbone se fixe en majeure partie sur le chrome; dans ce cas, pour le fer, c'est le carbone du carbure de silicium qui est oxydé et pour le chrome, c'en est le silicium; entre ces deux limites extrêmes, il y a place pour un grand nombre d'alliages où les proportions de silicium et de carbone, respectivement combinées au fer et au chrome, diffèrent les unes des autres.

Dans le cas de l'oxyde de chrome pur comme dans celui de l'oxyde de chrome ferrugineux, l'influence des conditions de chauffage est prédominante sur le rendement en silicium récupéré: on doit tendre à faire réagir la plus petite masse de mélange initial à la température la plus élevée, de telle sorte que la vitesse de chauffage réalisée soit maxima.

Dans les alliages produits par réaction entre le carbure de silicium et les oxydes métalliques cités, autres que ceux du chrome, la quantité de carbone qui reste dans l'alliage obtenu est très faible; elle est au maximum de 0,05 % pour les silicium-cuivre, de 0,29 % pour les silicium-fer, de 0,55 % pour les silicium-nickel et de 0,65 % pour les silicium-manganèse.

L'addition d'un siliciure métallique dans un excès d'un autre métal peut donner lieu à des réactions de déplacement; en effet, du siliciure de nickel introduit dans une fonte, donne lieu à la production de siliciure de fer sous forme de solution solide et à du nickel libre; le siliciure de fer déplace le carbone du reste de la fonte et le nickel libéré transforme le fer en fer γ . Si la proportion de siliciure de nickel introduite augmente, le siliciure de fer augmente

lui-même, ainsi que le nickel libéré, mais le fer γ diminue et, au fur et à mesure de l'enrichissement en siliciure de nickel, l'alliage tend finalement vers une solution « siliciure de fer-siliciure de nickel-nickel », jusqu'à une concentration telle en siliciure de nickel que ce dernier se dépose à l'état cristallisé.

D'après les résultats trouvés avec les alliages « silicium-fer-chrome-carbone », on peut prévoir que l'introduction de siliciure de chrome dans une fonte, ne donnera pas lieu à un déplacement total du carbone, puisqu'il doit se former en même temps du siliciure de fer et du carbure de chrome.

L'introduction, dans une fonte, de siliciure de manganèse ne donne pas lieu à un déplacement de manganèse par le fer.

Ces résultats, concernant les déplacements du métal d'un siliciure par un autre métal, correspondent à une exploration rapide dans cet ordre de recherches et l'étude systématique de ces déplacements et des états d'équilibre qui peuvent en résulter reste entièrement à étudier.

Enfin, l'alumine et la magnésie sont sans action sur le carbure de silicium, jusqu'à 1700° environ, tandis qu'à cette température la chaux commence à réagir en produisant du carbure de calcium et un composé métallique qui peut être un siliciure de calcium, mais la réaction n'est pas nettement effectuée, car cette température de 1700° est insuffisamment élevée.

Il en est de même avec les oxydes de molybdène, de tungstène, de titane.

Tous ces oxydes, pour réagir sur le carbure de silicium, nécessiteront des températures plus élevées que 1700°-1750° et par suite rendront indispensable l'emploi de fours électriques.

Enfin, les mesures de dilatation effectuées entre 15° et 1000° ont servi à établir les coefficients de dilatation absolus des corps suivants :

Carbure de silicium cristallisé.

Silicium cristallisé. L'étude de la dilatation du silicium laisse entrevoir une variété allotropique du silicium, stable de 700° à 1025° et que l'on retrouve dans certains alliages plus riches en silicium que le composé défini à teneur maxima en silicium combiné.

Ferro-siliciums à 75, 50, 32, 17 % de silicium.

Nickelo-siliciums à 17, 16 % de Si.

Ferro-mangano-nickelo-silicium à 18 %.

Fontes au silicium-nickel à 12, 13 et 27, 4 % de Si Ni².

Mangano-silicium à 20 % de Si.

Fonte au manganèse silicium.

Ferro-chrome-silico-carbone à 17 et 2 % de silicium.

Carbure double de fer et de chrome à 46 et 53 % de chrome.

Aciers hypereutectiques à 3 et 7 % de chrome.

Cupro-siliciums à 55, 10, 6, 3 % de silicium.

Ont été également établis, les coefficients de dilatation de la plupart de ces alliages trempés, lesquels ont montré l'influence profonde que produit la trempe sur les phénomènes de dilatation de certains alliages.

Les résultats donnés précédemment par l'étude des dilatations ont révélé que la mesure de la dilatation d'un alliage (pris au sens le plus large du mot), pourra fournir d'utiles renseignements pour déterminer la valeur d'une trempe, et l'influence d'un recuit, en indiquant le degré d'achèvement des réactions internes qui se passent entre les constituants d'un alliage, selon qu'il est coulé, trempé ou recuit.

Pour obtenir ces renseignements, il faut mesurer la dilatation de l'alliage au chauffage et sa contraction au refroidissement.

Cette étude est fort longue et même pénible, puisqu'elle nécessite avec les moyens de mesure actuels, une visée de 2 en 2 minutes et que, pour un intervalle de température de 15° à 1000°, le chauffage et le refroidissement d'une éprouvette placée dans un four bien isolé thermiquement, nécessitent un minimum de 6 heures.

C'est pour ces raisons que je n'ai effectué de mesures complètes au chauffage et au refroidissement, que sur trois éprouvettes d'alliage, au moyen de dix expériences. Toutefois les résultats obtenus ont été suffisamment intéressants pour m'autoriser à les donner ici.

Le premier alliage était l'acier chromé hypereutectique déjà étudié dont la composition est la suivante :

Silicium.	0,56
Chrome	3,12
Fer	92,4
Carbone.	2,66
	98,74 %

L'éprouvette s'était refroidie lentement, normalement dans son moule de sable depuis sa température de coulée jusqu'à la température ambiante; le chauffage de cette éprouvette jusqu'à 1000° indiqua, comme allongements, les valeurs qui sont résumées de 100° en 100° dans le tableau suivant, où figurent parallèlement les allongements de l'éprouvette au refroidissement :

Températures	Chauffage	Refroidissement
15°	»	»
100	8,7	8,8
200	19,6	20,3
300	33,2	34,6
400	47,9	49,1
500	64,0	63,8
600	80,1	79,9
700	95,6	96,6
800	105,8	110,1
900	129,3	132,7
1.000	157,6	158,1

Dans le graphique de la planche XLV (p. 154 *bis*), le trait fort indique les allongements au chauffage et le trait mince les allongements au refroidissement.

On y voit que cet alliage (courbe XV) possède, à partir de 700° jusqu'à 15°, des courbes de chauffage et de refroidissement qui se confondent sensiblement. Le seul phénomène important qui soit intervenu a été une hystérésis affectant, pour le point singulier, un intervalle de température de 65°.

On peut en conclure qu'à partir de 700° le recuit subi par l'alliage, lors du chauffage, a été sans influence sensible sur la dilatation et que, par suite, il ne s'est pas produit de phénomènes internes nouveaux, lors du recuit après coulée : l'équilibre interne a donc été acquis du premier coup, lors du refroidissement à partir de la température de coulée.

Il n'en est pas toujours de même, par exemple, avec l'alliage suivant :

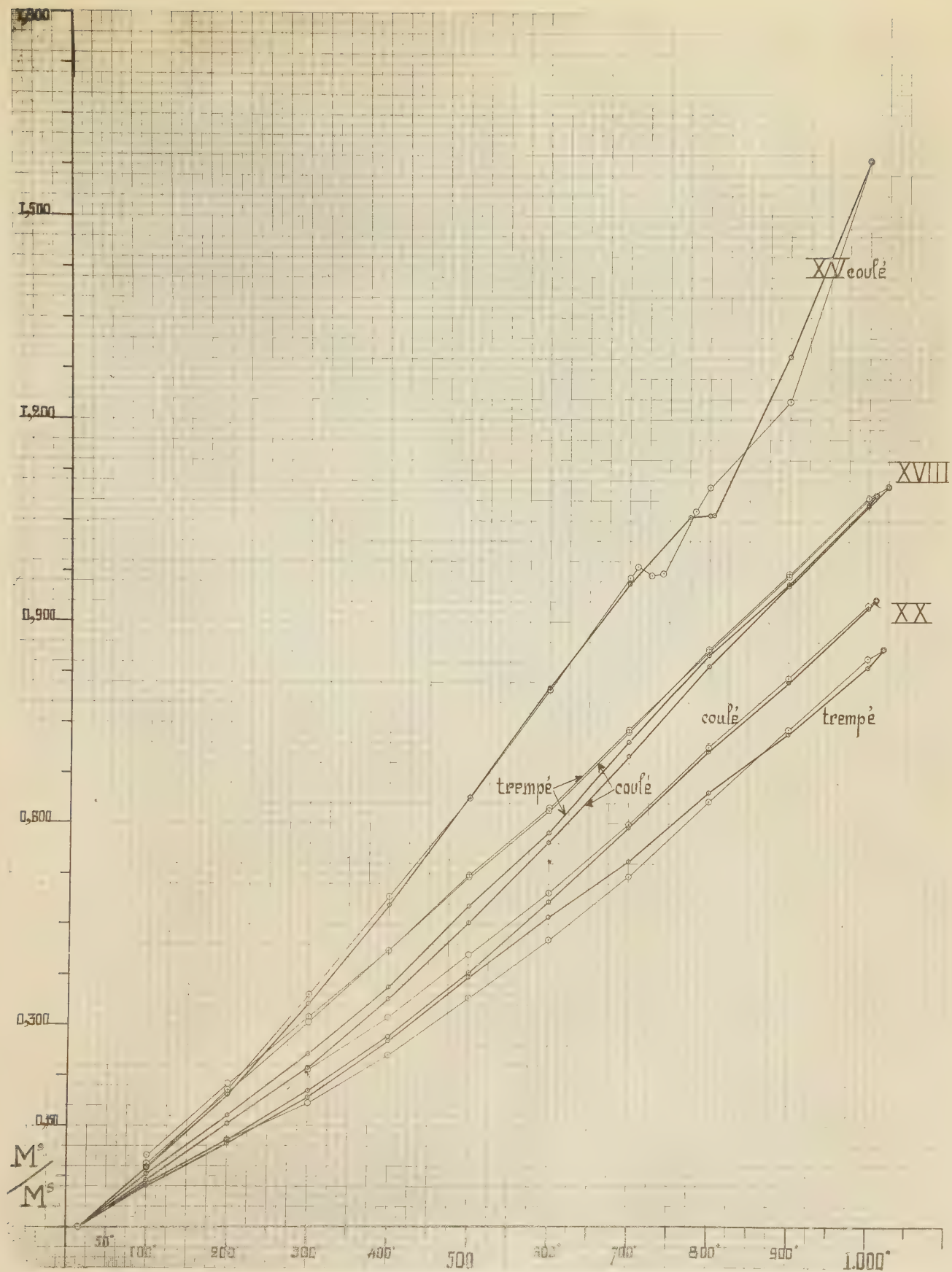
Silicium.	2,20
Chrome	47,60
Fer	47,10
Carbone.	<u>2,84</u>
	99,74 %

et dont voici les allongements :

Températures	Chauffage		Refroidissement	
	Coulée	Trempe	Coulée	Trempe
15°				
100	6,8	7,8	9,4	10,6
200	15,3	16,5	19,9	21,3
300	23,7	25,7	30,5	31,3
400	33,8	35,6	41,1	41,1
500	45,2	47,6	52,0	52,3
600	57,2	58,6	61,7	62,3
700	70,1	72,1	73,7	73,9
800	83,5	85,1	86,1	85,6
900	95,4	95,5	97,1	96,8
1.000	107,1	107,4	108,5	108,2

Le recuit a fait subir à cet alliage des transformations internes qui, pour n'être pas extrêmement importantes, n'en sont pas moins réelles; en effet, les éprouvettes de coulée et de trempe possèdent entre 15° et 900° des dilatations sensiblement différentes; pour l'une comme pour l'autre, ce chauffage à 900° a produit un recuit suffisant, puisqu'à partir de cette température les dilatations sont les mêmes jusqu'à plus de 1000°, et restent les mêmes pendant tout le refroidissement, ainsi que le montrent les courbes de refroidissement: ces courbes se confondent en une seule qui est le lieu des dilatations de cet alliage ayant acquis définitivement son équilibre interne par un recuit fait à température suffisante et pendant un temps suffisamment long pour détruire toutes les tensions internes. (Courbe XVIII, planche XLV, p. 154 *bis*).

On peut donc conclure que le fait de couler et de laisser refroidir normalement un alliage de cette composition constitue cependant une espèce de trempe,



très légère toutefois, qui ne permet pas aux transformations internes de prendre complètement leur état d'équilibre.

L'alliage suivant :

Silicium	0,93
Chrome	53,3
Fer.	39,1
Carbone	6,21
	99,54 %

présente une autre variété de phénomènes qui résultent de transformations internes beaucoup plus profondes, dues à la trempe :

Températures	Chauffage		Refroidissement	
	Coulée	Trempee	Coulée	Trempee
—	—	—	—	—
15°				
100	6,4	6,1	»	»
200	12,9	12,4	»	12,9
300	20,2	19,3	23,4	18,4
400	28,4	27,7	31,1	25,5
500	37,8	37,1	40,5	34,0
600	48,3	46,1	49,6	42,7
700	59,3	54,3	59,9	52,1
800	70,8	64,6	71,3	63,3
900	81,0	73,3	81,7	74,0
1.000	92,1	83,2	92,3	84,6

Dès 700°, le recuit a été suffisant pour que l'éprouvette coulée ait pris son équilibre interne, ainsi que l'atteste la concordance des dilatations au chauffage et au refroidissement, entre 700° et 1000° ; au refroidissement à partir de 700°, les allongements ont augmenté et les dilatations observées correspondent alors à l'alliage ayant terminé ses modifications internes, c'est-à-dire en état d'équilibre. (Courbe XX, planche XLV, p. 154 *bis*).

La trempe de ce même alliage à 1000° dans de l'eau à 15° produit des modifications très importantes dans la masse de l'alliage lesquelles se manifestent, au chauffage, par une diminution très notable de la dilatation. Le recuit amène un nouvel état d'équilibre totalement différent de celui observé pour le même alliage coulé et qui résulte de réactions internes différentes.

En résumé, l'étude de la dilatation de tout alliage devra être représentée par un minimum de quatre courbes savoir : 1° courbe de l'alliage coulé ; 2° courbe de l'alliage trempé ; 3° et 4° courbes de ces deux alliages recuits. Si le recuit a été suffisant pour les éprouvettes coulées et trempées, les courbes de refroidissement de ces quatre éprouvettes doivent se confondre en une seule, les courbes de chauffage des éprouvettes trempées coulées et recuites étant différentes les unes des autres.

Si, par coulée et par trempe, il s'est produit des modifications internes profondes et non identiques, les courbes de refroidissement ne tendront pas à se confondre en une seule : il y aura deux courbes d'équilibre différentes.

Une étude systématique, faite d'après ce principe, permettra donc de connaître exactement l'influence des températures des trempes successives et l'influence de la durée et de la température du recuit ; elle indiquera, de plus, à partir de quelle température commence l'influence du recuit et, par suite, avec le concours de la métallographie, elle pourra vraisemblablement donner d'utiles renseignements.

Mais, pour entreprendre une étude de ce genre sur la dilatation des alliages, il est indispensable de créer l'appareil d'enregistrement automatique des dilata-tions au chauffage et des contractions au refroidissement : le problème est difficile, mais nul doute qu'il n'arrive à être résolu étant donné les ressources de plus en plus subtiles des méthodes physiques et les progrès de la mécanique scientifique.



DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Dilatation d'alliages siliciés entre 15° et 1000°

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 2 juin 1909,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL APPELL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

Pour le Vice-Recteur,

L'Inspecteur d'Académie,

A. ISTRIA.

